

FESTKÖRPEREFFEKTE
IN SCHWINGUNGSSPEKTREN
VON HEXAFLUOROMETALLATEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Günther Pajonk
aus Bayreuth

1980 № 380



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**FESTKÖRPEREFFEKTE
IN SCHWINGUNGSSPEKTREN
VON HEXAFLUÖROMETALLATEN**

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Günther Pajonk
aus Bayreuth**

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. H. WEGENER

Erstberichterstatte: Prof. Dr. D. BREITINGER

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. J. ELLERMANN

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit vom April 1974 bis November 1978 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. D. BREITINGER
für die Themenstellung und für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. K. BRODERSEN danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die finanzielle Unterstützung.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie für die gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung</u>	1
1.1.	Optische Schwingungen in Hexafluorometallaten mit isolierten oktaedrischen Baugruppen	1
1.2.	Schwingungsspektren von Hexafluorometallaten - Literaturüberblick	4
1.3.	Problemstellung	8
2.	<u>Allgemeiner Teil - Ergebnisse und Diskussion</u>	10
2.1.	Bariumhexafluorometallate und TlSbF_6	10
2.1.1.	Struktur und Schwingungsverhalten	10
2.1.2.	Schwingungsspektren der polykristallinen Verbindungen - Untersuchungen zwischen 298 K und 10 K	16
2.1.2.1.	IR-aktive Schwingungen	30
2.1.2.2.	Ramanaktive Schwingungen	34
2.1.3.	Schwingungsspektren der einkristallinen Verbindungen	37
2.1.3.1.	Züchtung der Einkristalle	37
2.1.3.2.	IR- und FIR-Spektren mit polarisierter Strahlung	38
2.1.3.3.	Raman-Spektren mit polarisierter Strahlung	44
2.1.3.3.1.	BaSiF_6	46
2.1.3.3.2.	TlSbF_6	51
2.1.3.3.3.	Der KOsF_6 -Typ als alternatives Strukturmodell für TlSbF_6 und BaSnF_6	54

2.2.	Innere Schwingungen von Hexafluoro-Anionen auf Punktlagen $\bar{3}m-D_{3d}$; Anwendung der WILSONschen FG-Matrix-Methode	62
2.2.1.	Kraftfelder	64
2.2.2.	Berechnung der Eigenfrequenzen als Funktion der geometrischen Verzerrung	67
2.3.	Schwingungsspektroskopische Studien an matrix-isolierten Hexafluoro-Anionen	80
2.3.1.	Matrixisolation	80
2.3.2.	Dotierung von Bariumhexafluorometallaten	81
2.3.3.	IR- und Raman-Spektren der Mischkristallisate	83
2.3.4.	Matrixeinflüsse auf die inneren Schwingungen von Hexafluoro-Anionen	92
3.	<u>Experimenteller Teil</u>	98
3.1.	Darstellungen	98
3.1.1.	Polykristalline Verbindungen	98
3.1.2.	Einkristalline Verbindungen	99
3.1.2.1.	BaSiF ₆ -Einkristalle	99
3.1.2.2.	TlSbF ₆ -Einkristalle	99
3.1.3.	BaMF ₆ -Mischkristallisate	100
3.2.	Meßmethoden	103
3.2.1.	Aufnahme der Schwingungsspektren	103
3.2.1.1.	IR- und FIR-Spektren	103
3.2.1.2.	Raman-Spektren	104
3.2.2.	Röntgenographische Techniken	105
3.2.2.1.	Pulveraufnahmen	105

3.2.2.2.	Einkristallaufnahmen	106
3.2.3.	Photometrische Bestimmungen der Zusammensetzungen der Mischkristallisate	106
3.2.3.1.	Silicium als 12-Molybdatosilicat	106
3.2.3.2.	Germanium mit Phenylfluoron	107
3.2.3.3.	Titan mit Chromotropsäure	107
3.3.	FORTRAN-Programme und deren Verarbeitung	108
4.	<u>Anhang</u>	109
4.1.	Symmetrie von heißen Banden	109
4.2.	Summationssymbolik	111
4.3.	Struktur der Matrizen der kinetischen und potentiellen Energie von MF_6 -Anionen mit Punktsymmetrie $\bar{3}_m\text{-D}_{3d}$	112
4.4.	Flußdiagramm und FORTRAN-Programme zur Berechnung der Eigenschwingungen trigonal verzerrter MF_6 -Anionen	115
5.	<u>Zusammenfassung</u>	124
6.	<u>Literaturverzeichnis</u>	127

1. Einleitung

1.1. Optische Schwingungen in Hexafluorometallaten mit isolierten oktaedrischen Baugruppen

Hexafluoro-Anionen zeigen generell eine geringe Koordinationstendenz, speziell mit Metallo-Komplexen, und ihr Einsatz schafft sehr günstige Voraussetzungen für strukturmische und spektrometrische Untersuchungen an Metallo-Komplex-Verbindungen.

Im Arbeitskreis BREITINGER wurden solche Studien an koordinationspolymeren Metallo-Komplexen, z.B. von KÜHLER (1) und GESKE (2) durchgeführt. Dabei konnten in den Schwingungsspektren der Fluoro-Anionen Effekte beobachtet werden, die auf Auswirkungen der Festkörpersymmetrie zurückzuführen sind: verbreiterte und aufgespaltene Schwingungsbanden als Folge der erniedrigten Lagesymmetrie der oktaedrischen Anionen im Kristallverband. Um darüber detaillierte Aussagen machen zu können, sollten Festkörpereffekte in den Schwingungsspektren von Fluoro-Anionen an einfach strukturierten Verbindungen studiert werden. Als Modellsysteme eignen sich anorganische komplexe Hexafluorometallate der Stöchiometrie $A_n[BF_6]$ mit diskreten, anionischen BF_6 -Koordinationspolyedern und A-Kationen (3,4,).

Die Struktur- und Bindungsverhältnisse in komplexen Hexafluorometallaten $A_n[BF_6]$, ionischen Festkörpern mit diskreten anionischen BF_6 -Koordinationspolyedern und isolierten

A-Kationen, lassen näherungsweise eine Klassifizierung der optisch aktiven Schwingungen (Wellenkonvektor $\vec{k} = 0$) in innere und äußere Schwingungen zu (5).

Die inneren Schwingungen sind Bewegungen der kovalent gebundenen Atome innerhalb der komplexen, anionischen BF_6^- Baugruppen, also Valenz- und Deformationsschwingungen, wie sie auch bei mehratomigen Teilchen in der Gasphase zu beobachten sind. Im Festkörper unterliegen diese Schwingungen jedoch dem Einfluß der benachbarten Gitterbausteine, und die optischen Schwingungsübergänge der inneren Schwingungen zeigen bei einer ausreichenden Störung des inneren Potentials durch das Kristallfeld typische Festkörpereffekte: eine symmetriespezifische Aktivität und Veränderung der Entartungsverhältnisse.

Die Effekte der kristallinen Umgebung auf die inneren Schwingungen sind statischer und dynamischer Natur (6).

Ein statischer Feldeffekt oder Lagesymmetrieeffekt tritt dann auf, wenn die Gitterumgebung in der Gleichgewichtskonfiguration das Koordinationspolyeder verzerrt. Die Lagesymmetrie des komplexen Anions ist in diesem Fall niedriger als die Punktsymmetrie des freien Teilchens; den gruppentheoretischen Erfordernissen entsprechend ist die Lagegruppe Untergruppe der Punktgruppe.

Dynamische Kristallfeldeffekte resultieren aus intermolekularen Wechselwirkungen der inneren Schwingungen untereinander. Als Folge der Schwingungskopplung zwischen kristallographisch äquivalenten Baugruppen in derselben Einheitszelle kann Korrelationsfeld-Aufspaltung beobachtet werden.

Die äußeren Schwingungen oder auch Gitterschwingungen sind, im Gegensatz zu den inneren Schwingungen schon phänomenologisch ein Festkörpereffekt. Sie sind ein Hauptcharakteristikum des festen Zustandes, obgleich sie auch in Schmelzen und hochkonzentrierten Lösungen, die eine quasikristalline Struktur aufweisen, beobachtet werden können (7). Die strukturellen Gruppen im Komplexsalz, A-Kationen und BF_6 -Anionen, sind in bezug auf die kristallographischen Achsen nicht fixiert, sondern führen Schwingungsbewegungen relativ zueinander aus. Es resultieren Bewegungen vom Translations- und Rotationstyp, die für den Fall von Kopplungen zwischen inneren und äußeren Schwingungen gleicher irreduzibler Darstellungen keinen reinen Translationen bzw. Rotationen ^{*)} entsprechen.

Mit der Schwingungspotential-Funktion in der Form von HORNIG

(6)

$$V = \sum_n V_n + \sum_{\substack{n \\ n \neq k}} \sum_k V_{nk} + V_l + V_{ln}$$

läßt sich das Schwingungsverhalten der komplexen Hexafluorometallate in expliziter Weise darstellen. $\sum_n V_n$ enthält die potentielle Energie der inneren Schwingungen und führt zu den statischen Kristallfeldeffekten. Der zweite Term enthält die potentielle Energie aller Wechselwirkungen der inneren Schwingungen, die zu den Korrelationsfeld-Effekten führen kann.

^{*)} Rotationsschwingungen der komplexen Anionen werden auch als Librationen bezeichnet.

Der dritte Term berücksichtigt die Gitterschwingungsanteile und der letzte Term die Wechselwirkung zwischen inneren Schwingungen und Gitterschwingungen.

1.2. Schwingungsspektren von Hexafluorometallaten - Literaturüberblick

Die Literaturzusammenstellung berücksichtigt vorrangig die jüngsten Untersuchungen; zurückliegende Arbeiten werden nur dann angegeben, wenn auf sie in den neueren Arbeiten nicht verwiesen wird.

Von der großen Zahl bekannter Strukturen komplexer Hexafluorometallate (4,8) sind nur wenige intensiv IR- und raman-spektrometrisch untersucht worden.

Systematische Korrelationen von Struktur und Spektrum optisch aktiver innerer und äußerer Schwingungen von Hexafluorometallaten, idealerweise von einkristallinem Material und mit Zusatzinformationen aus Tieftemperaturspektren, wurden von FORREST und LANE (9), LANE und SHARP (10), TOTH und BATES (11) und HEYNS mit verschiedenen Koautoren (12-16) durchgeführt.

FORREST und LANE studierten K_2TiF_6 , Rb_2ZrF_6 und Cs_2ZrF_6 , Strukturen vom trigonalen K_2GeF_6 -Typ (Raumgruppe $F\bar{3}m1-D_{3d}^3$, $z = 1$).

Die isotypen Verbindungen $(NH_4)_2TiF_6$, Rb_2TiF_6 , Cs_2TiF_6 , Tl_2TiF_6 , Rb_2HfF_6 und Cs_2HfF_6 wurden von LANE und SHARP untersucht.

TOTH und BATES untersuchten Li_2ZrF_6 und Cs_2ZrF_6 (Raumgruppe $F\bar{3}1m-D_{3d}^1$ bzw. $F\bar{3}m1-D_{3d}^3$, $z = 1$). Die Symmetrie der komplexen Anionen ist in diesen Festkörpern nach $\bar{3}m-D_{3d}$ erniedrigt. Die spektroskopischen Untersuchungen von HEYNS an verschiedenen

Hexafluorometallaten der V. Hauptgruppe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen
einiger Hexafluorometallate der V. Hauptgruppe.

Verbindung	strukturelle Verhältnisse	Lit.
NH_4PF_6	kubisch, $\text{Pa}\bar{3}-\text{T}_h^6$ oder $\text{Fm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^5$, $Z = 4$, Anionen auf $\bar{3}-\text{S}_6$ Punktlagen. Tieftemperaturphasen mit niedriger Symmetrie der Anionen.	(12)
ND_4PF_6		
NaPF_6	kub., $\text{Fm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^5$, $Z = 4$, Anionen auf Punktl. $\text{m}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h$; Tieftempera- turphase trigonal $\text{R}\bar{3}-\text{C}_{3i}^2$ mit An- ionen auf $\bar{3}-\text{S}_6$ Punktl.	(13)
KPF_6	Raumtemperaturphase wie NaPF_6 , Anionen jedoch ungeordnet; Tief- temperaturphasen mit niedrigerer Symmetrie der Anionen.	(14)
KAsF_6	trig., $\text{R}\bar{3}-\text{C}_{3i}^2$, $Z = 1$, Anion auf $\bar{3}-\text{S}_6$ -Lagen; kub. Hochtemperatur- phase mit ungeordneten Anionen.	(15)
KSbF_6	tetr., $\text{P}4_2/\text{mcm}-\text{D}_{4h}^{10}$, $Z = 2$, Anionen auf $\text{mmm}-\text{D}_{2h}$; Tieftemperaturphase kub., Anionen geordnet.	(16)

Die sonstigen schwingungsspektroskopischen Studien an Hexafluorometallaten (Teilübersicht bei ROSS (17)) insbesondere von GRIFFITHS und IRISH (18) an Fluorogermanaten, von BEGUN und RUTENBERG (19) an verschiedenen Fluorometallaten, von BROWN und Mitarbeitern (20) an Fluorometallaten der IV. Gruppe und von MOEHS und HAENDLER (21) an Fluorostannaten(IV) wurden durchweg an polykristallinem Material ausgeführt und befaßten sich ausschließlich mit Lagesymmetrie-Effekten der komplexen Anionen. Diese Untersuchungen der Anionen in Strukturen hexagonaler, trigonaler und orthorhombischer Symmetrie sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Fluoro-Anionen mit Lagesymmetrie $m\bar{3}m-O_h$ in kubischen Strukturen werden in dieser Tabelle nicht erfaßt, finden sich aber mit einer Ausnahme (22) in den gleichen Literaturquellen.

Tab. 2: Schwingungsspektroskopische Studien an
Hexafluorometallaten

Verbindung	Raumgruppe	Lagesymmetrie der Anionen	Lit.
hex. K_2GeF_6	$P6_3mc-C_{6v}^4$	$3m-C_{3v}$	(20)
hex. Rb_2GeF_6			(20)
trig. K_2GeF_6	$P\bar{3}m1-D_{3d}^3$	$\bar{3}m-D_{3d}$	(18-20)
$(NH_4)_2GeF_6$			(18)
trig. Rb_2GeF_6			(18)
K_2SnF_6			(23)
Rb_2TiF_6			(20)
KVF_6	$R\bar{3}m-D_{3d}^5$	$\bar{3}m-D_{3d}$	(24)
$CsNbF_6$			(25)
$CsTaF_6$			(26)
$BaSiF_6$			(27)
$BaGeF_6$			(18)
$BaSnF_6$ *)			(21)
$CsAsF_6$	$R\bar{3}-C_{3i}^2$	$\bar{3}-S_6$	(19)
$LiSbF_6$			(19)
$MgSnF_6$			(21)
Na_2SiF_6	$P321-D_3^2$	$32-D_3, 3-C_3$	(19, 27)
Na_2SnF_6	$Immm-D_{2h}^{25}$	$mmm-D_{2h}$	(19)

*) oder $R\bar{3}-C_{3i}^2$, Lagesymmetrie $\bar{3}-S_6$;

1.3. Problemstellung

Den Schwerpunkt dieser Arbeit sollte das Studium von Festkörpereffekten in den Schwingungsspektren komplexer Hexafluorometallate bilden.

Im Zusammenhang mit den spektrometrischen Untersuchungen an Metallo-Komplex-Verbindungen, wie im einleitenden Abschnitt 1.1. angedeutet, interessierten Festkörpereffekte von Hexafluoro-Anionen MF_6^{n-} ($M = \text{Sb, Si, Ge, Ti, Sn}$) auf Punktlagen, auf welchen die Anionen im Gegensatz zu freien MF_6 -Anionen (Punktsymmetrie $m\bar{3}m-O_h$) erniedrigte Symmetrie besitzen, speziell Symmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$.

Da nur wenige Literaturdaten vorliegen (Kap. 1.2.), sollte der Kenntnisstand über derartige Effekte durch das Studium der Schwingungsspektren einiger ausgesuchter Hexafluorometallate erweitert werden. Aufgrund orientierender Untersuchungen (28) wurden Thalliumhexafluoroantimonat(V) (Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$, $Z = 1$) (29) und die isotypen Bariumhexafluorometallate der IV. Haupt- und Nebengruppe, BaMF_6 ($M = \text{Si, Ge, Ti, Sn}$) (30-34,21) ausgewählt. Diese Hexafluorometallate sind einfache Systeme in denen eine trigonale Verzerrung (Punktlage $\bar{3}m-D_{3d}$) der oktaedrischen Baugruppen und die Effekte der kristallinen Umgebung studiert werden können; mit $Z = 1$, einer Formeleinheit in der Elementarzelle, werden die Spektren nicht durch Korrelationsfeldaufspaltungen (S. 2) kompliziert.

Um optimale Voraussetzungen für eine Korrelation der experimentellen Daten mit den Erwartungswerten der gruppentheoretischen Analyse (5,6,35,36) zu schaffen, sollten eine

Vielzahl potentieller schwingungsspektrometrischer Methoden zur Anwendung kommen. Neben IR-, FIR- und Raman-Spektren von polykristallinem Material sollten Tieftemperaturspektren und, soweit Einkristalle in geeigneter Größe gezüchtet werden können, die Einkristallspektren mit linear polarisierter Strahlung vermessen werden.

Ein weiterer Beitrag zur Festkörperspektrometrie trigonal verzerter Hexafluoro-Anionen sollte durch Untersuchungen matrixisolierter Hexafluoro-Anionen geleistet werden. Nach ersten Erfahrungen (28) sollte die isomorphe Teilsubstitution der Fluoro-Anionen in komplexen Bariumhexafluorometallaten (s.o.) durch homologe Anionen ein Studium matrixisolierter Hexafluoro-Anionen auf Gitterplätzen mit Symmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$ ermöglichen.

2. Allgemeiner Teil- Ergebnisse und Diskussion

2.1. Bariumhexafluorometallate und TlSbF_6

2.1.1. Struktur und Schwingungsverhalten

TlSbF_6 und die isotypen Bariumhexafluorometallate BaMF_6 ($M = \text{Si, Ge, Ti und Sn}$) kristallisieren rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ (Nr. 166) ^{*)}, mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die röntgenographischen Studien dieser Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: Parameter der rhomboedrischen Zellen einiger Hexafluorometallate (Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$)

Verbindung	a_o/pm	α/grd	Referenz
TlSbF_6	515	96,00	SCHREWELIUS (29)
BaSiF_6	475	97,97	HOARD und VINCENT (30)
BaGeF_6	483	98,02	HOARD und VINCENT (30)
BaTiF_6 ¹⁾	490	96,70	RAVEZ et al (33)
BaSnF_6 ²⁾	493	97,18	MOEHS und HAENDLER (22)

^{*)} International Tables (37)

1) Bei COX (32) rhomboedrisch, $a = 487 \text{ pm}$, $\alpha = 98,20^\circ$

2) Bei HOPPE (34) hexagonal, $a = 743 \text{ pm}$, $c = 740 \text{ pm}$,
rhomboedrisch, $a = 497 \text{ pm}$, $\alpha = 96,40^\circ$.

Ein Diagramm der Struktur am Beispiel von BaSiF_6 zeigt

Abb. 1. Die Atome besetzen die Punktlagen (rhomboedrische Aufstellung)

Si	(1a)	0	0	0
Ba	(1b)	1/2	1/2	1/2
F	(6h)	$\frac{1}{2}$	(uuv, uvu, vuu)	

mit $u = 0.746$, $v = 0.085$. Da der rhomboedrische Winkel nahe bei 90° liegt, beschreibt man die Struktur dieser binären Fluoride, ABF_6 , am besten durch eine trigonal verzerrte CsCl -artige Anordnung von A-Kationen und isolierten, oktaedrischen BF_6 -Anionen. Die Kationen liegen, in Richtung der trigonalen Achse, über den Dreiecksflächen der oktaedrischen Baugruppen (s. Abb. 1). Die Lagesymmetrie von Kationen und Anionen ist $\bar{3}m-D_{3d}$. Eine geometrische Verzerrung der oktaedrischen Anionen auf den D_{3d} -Punktlagen ist zu erwarten, wurde aber röntgenographisch bislang nicht erfaßt. Die röntgenographischen Studien legten nur die exakte, weil spezielle Lage der Schweratome fest. Für die Fluoratomte mit ihrem geringen Streuvermögen wurde eine idealisierte oktaedrische Anordnung um das zentrale Metallatom angenommen. HOARD und VINCENT (30) vermuteten jedoch, daß die Hexafluoro-Anionen im Bariumhexafluorosilicat nicht strenge Oktaedersymmetrie besitzen, sondern längs der trigonalen Achse (optische Achse des Kristalls) gestreckt sind. Eine solche Deformation würde die unterschiedlichen Abstände Ba-F in der BaF_{12} -Koordinationsgruppe angleichen; jedes Bariumion im BaSiF_6 hat im Abstand von 275 pm sechs Fluoratomte als Nachbarn, die in einem gestaffelten

Ring um das zentrale Kation angeordnet sind und je drei weitere Fluoratome über und unter der Ringebene im Abstand von 288 pm.

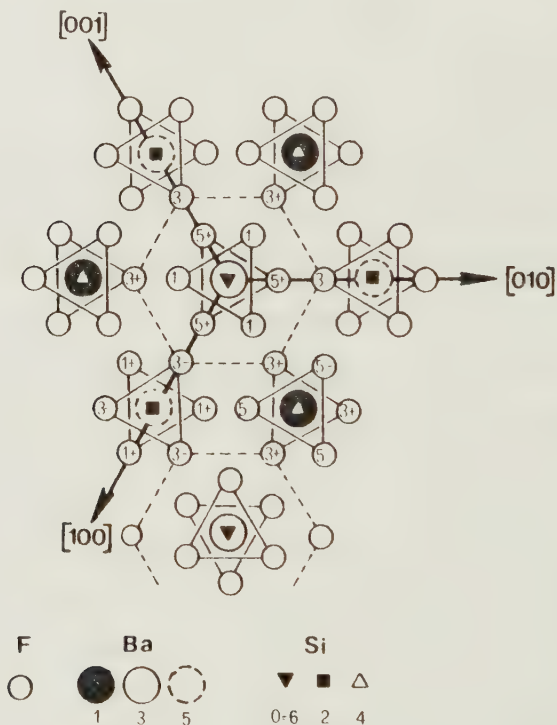


Abb. 1: Projektion der BaSiF_6 -Struktur längs $[111]$; Fluorlagen 20 pm über- bzw. unter (+/-) den Ebenen 1,3 und 5; Ebenen 1,3,5 in Höhe von $1/6, 3/6, 5/6$ der Identitätsperiode längs $[111] \cong \text{hex. c-Achse.}$

Die Symmetrie und Aktivität der Normalschwingungen der 8 Atome in der Elementarzelle für den Wellenvektor $\vec{k} = 0$ liefert eine Einheitszellengruppenanalyse (38,39) wie sie in Tabelle 4 ausgeführt ist. Wegen $Z = 1$, einer Formeleinheit in der Elementarzelle treten keine Korrelationsfeldeffekte, sondern nur statische Kristallfeldeffekte oder Lagesymmetrieeffekte auf. In einem Korrelationsdiagramm (Abb. 2) sind diese Effekte bei den inneren Schwingungen der oktaedrischen Baugruppe zu erkennen ¹⁾ (für die geraden, ramanaktiven Schwingungen vgl. (42)).

Tab. 4: Einheitszellengruppenanalyse für den BaSiF_6 -Strukturtyp (Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$)

D_{3d}^5	N	T'	T	R'	n	IR	Raman
A_{1g}	2				2		z^2, x^2+y^2
A_{2g}	1			1			
E_g	3			1	2		$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$
A_{1u}	1				1		
A_{2u}	4	1	1		2	z	
E_u	5	1	1		3	(x, y)	

N : Vollständige Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade im BaSiF_6 -Kristall

T : Akustische Schwingungen

T' : Translatorische Schwingungen

R' : Rotatorische Schwingungen

n : Innere Schwingungen des SiF_6^{2-} -Anions

¹⁾ Charakterentafeln und Korrelationstabellen sind bei ATKINS (40) und WILSON (41) angegeben.

Aktivität	Punktgruppe	Lagegruppe	Einheitszellengruppe	Aktivität	
	$m\bar{3}m-O_h$	$\bar{3}m-D_{3d}$	$R\bar{3}m-D_{3d}^5$		
Raman	V_1	a_{1g}	A_{1g}	V_1, V_5	Raman
Raman	V_2	e_g	E_g	V_2, V_5, R'_{xy}	Raman
-	$R^a)$	t_{1g}	A_{2g}	R'_z	-
Raman	V_5	t_{2g}			
IR	$2T^a), V_3, V_4$	t_{1u}	A_{2u}	$V_3, V_4, T'_z, (-T_z)^b)$	IR
-	V_6	t_{2u}	E_u	$V_3, V_4, V_6, T'_{xy}, (-T_{xy})^b)$	IR
			A_{1u}	V_6	

Abb. 2: Korrelationsdiagramm für den $BaSiF_6$ -Strukturtyp (Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$); a) rotatorische bzw. translatorische Freiheitsgrade; b) akustische Schwingungen

Durch die nach $\bar{3}m-D_{3d}$ erniedrigte Symmetrie im Festkörper spalten die dreifach entarteten Schwingungen des Anions, V_3, V_4 und V_5 jeweils in zwei Komponenten ($A_{2u}+E_u$ bzw. $A_{1g}+E_g$) auf und V_6 , unter $m\bar{3}m-O_h$ inaktiv, wird mit einer Komponente (E_u) IR-aktiv.

Die Schwingungsformen der 15 inneren Schwingungen, abgeleitet auf der Grundlage von Symmetriekoordinaten (vgl. S. 69) sind in Abb. 3 zusammengestellt. V_1 bis V_3 sind Schwingungen vom Valenztyp, V_4 bis V_6 sind Schwingungen vom Deformationstyp. Die A_{1u} -Komponente von V_6 ist optisch inaktiv.

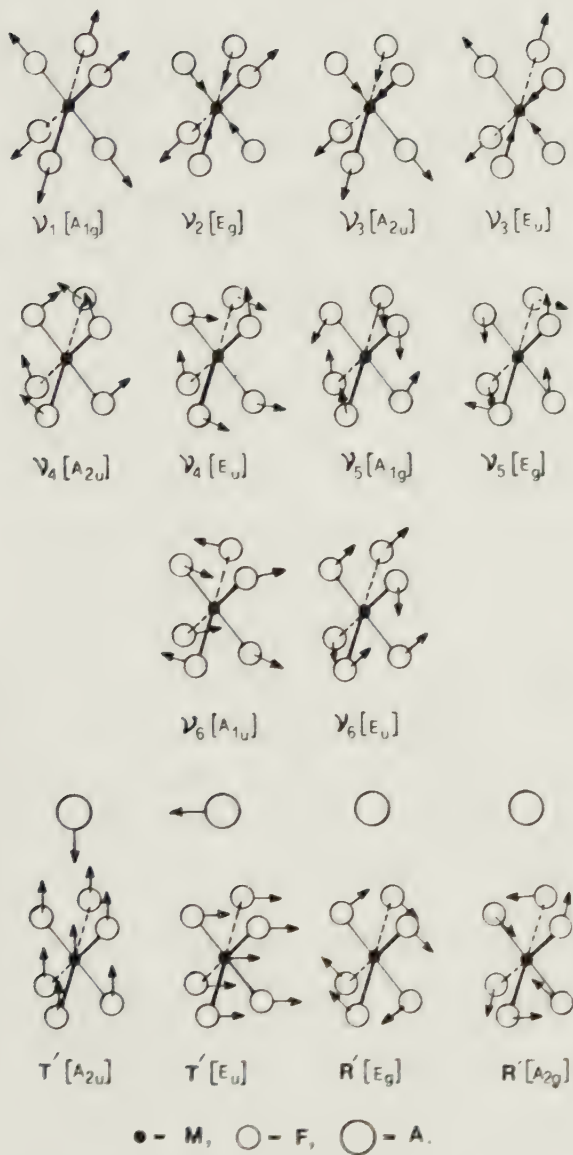


Abb. 3: Normalmoden der inneren und äußeren Schwingungen trigonal verzernter MF_6 -Baugruppen in $A[MF_6]$ -Komplexverbindungen (Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$).

Neben den inneren Schwingungen treten noch äußere Schwingungen auf, zwei Translationsschwingungen $T'(A_{2u})$ und $T'(E_u)$ des Kations gegen das Anion und zwei Librationen $R'(A_{2g})$ und $R'(E_g)$ des komplexen Anions, wobei die A_{2g} -Komponente optisch inaktiv ist. Die Librationen (behinderte Rotationsschwingungen) erfolgen um die zweizählige Symmetrieachse bzw. um die trigonale Achse der anionischen Baugruppe. Da die Struktur ein Inversionszentrum besitzt, fordert das Alternativverbot, daß alle Schwingungen gerader (g) Parität ausschließlich ramanaktiv und Schwingungen ungerader (u) Parität nur IR-aktiv sind.

2.1.2. Schwingungsspektren der polykristallinen Verbindungen- Untersuchungen zwischen 298 K und 10 K

Von den polykristallinen Hexafluorometallaten $BaMF_6$ ($M = Si, Ge, Ti$ und Sn) und $TlSbF_6$ wurden die IR-, FIR- und Ramanspektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Zusätzlich konnten alle Verbindungen im FIR-Bereich bei 103 K und im Raman-Effekt in mehreren Schritten von 298 K bis 10 K untersucht werden *).

Die Abb. 4 - 8 zeigen Spektren bei Raumtemperatur. Die IR-, FIR- und Ramanspektren der Bariumsalze werden jeweils in einer Abbildung zusammengefaßt. Der Frequenzgang bei den optischen Schwingungen der homologen Verbindungen wird so qualitativ gut sichtbar.

*) Tieftemperaturuntersuchungen im IR-Bereich lieferten keine befriedigenden Spektren.

Die zugeordneten Schwingungsfrequenzen und gegebenenfalls Literaturwerte sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Die Zuordnung der Symmetrierassen berücksichtigt bereits die Erkenntnisse aus den Einkristalluntersuchungen (Kap. 2.1.3.).

Ergebnisse der Tieftemperatur-Untersuchungen zeigen die Abb. 9, 10 und die Tabellen 7-9. Auf eine vollständige Wiedergabe der Tieftemperatur-Spektren wurde verzichtet. Das ausgewählte Spektrum von BaGeF_6 (Abb. 9) zeigt die typischen Veränderungen des Spektrenprofils im Raman-Effekt bei Temperaturerniedrigung. Im FIR-Bereich sind beim Abkühlen auf 103 K nur sehr geringe Änderungen zu beobachten, die überdies in einer verkleinerten Abbildung schwer zu erkennen sind. Das für die Abbildung ausgewählte FIR-Spektrum von BaSnF_6 (Abb. 10) zeigt die größten Veränderungen.

Im übrigen werden die für eine Diskussion relevanten Änderungen einzelner Schwingungsbanden mit der Temperatur noch durch entsprechende Spektrenausschnitte (Abb. 12, 20a) angezeigt.

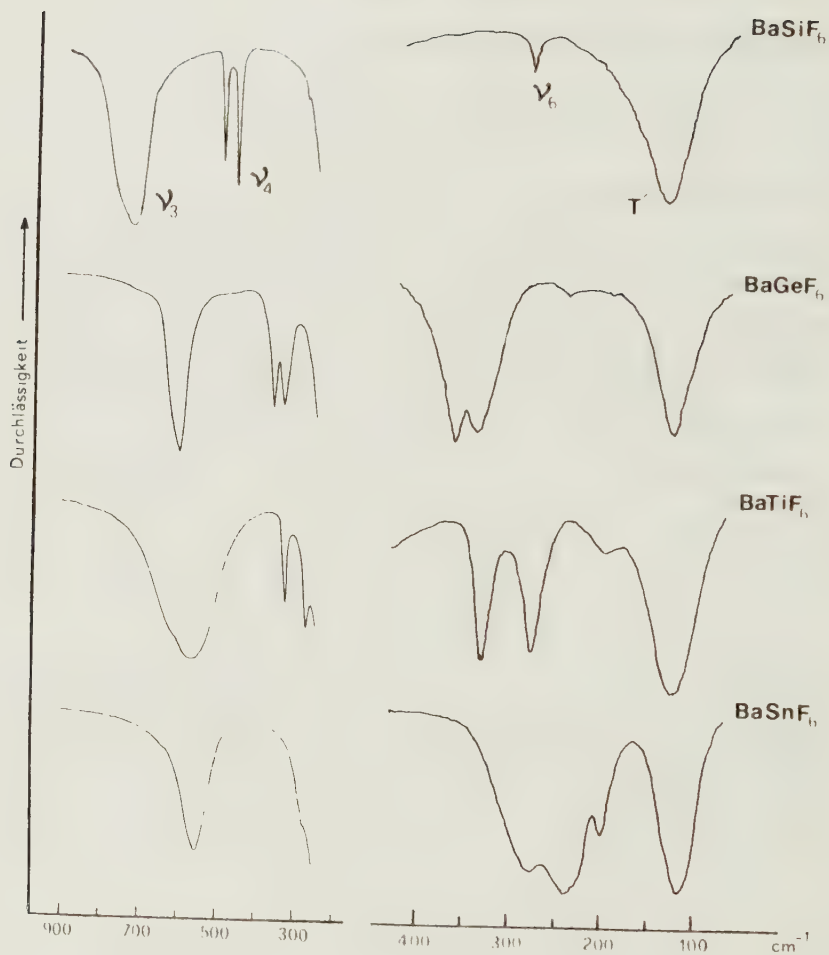


Abb. 4: IR- und FIR-Spektren polykristalliner Barium-hexafluorometallate bei Raumtemperatur; KBr- bzw. PE-Preßlinge.



Abb. 5: Raman-Spektren
polykristalliner Bariumhexa-
fluorometallate bei Raumtem-
peratur; Auflösung 5 cm^{-1} ,
Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 488,0 \text{ nm}$

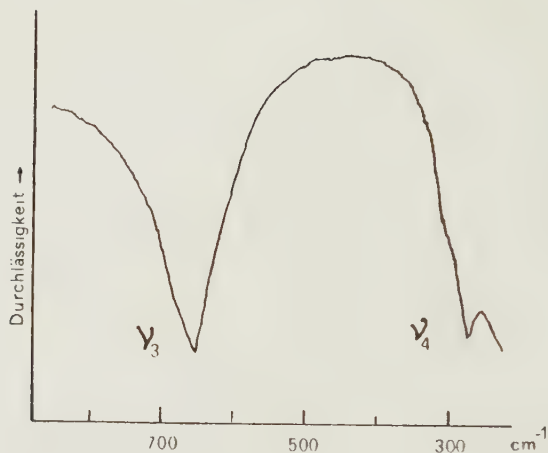


Abb. 6: IR-Spektrum von TlSbF_6 bei Raumtemperatur;
KBr-Preßling

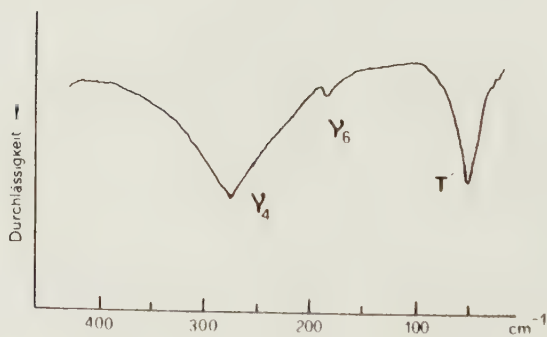


Abb. 7: FIR-Spektrum von TlSbF_6 bei Raumtemperatur;
PE-Preßling

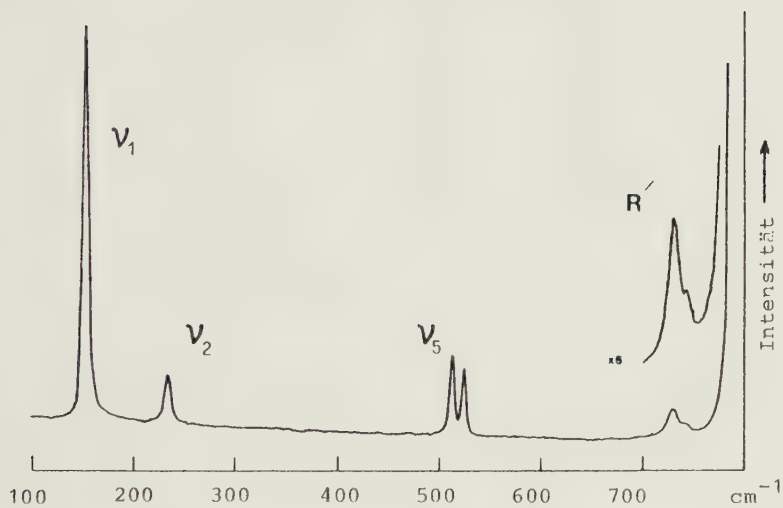


Abb. 8: Raman-Spektrum von polykristallinem TlSbF_6 bei Raumtemperatur; Auflösung 5 cm^{-1} , Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$.

Tab. 5: IR-Frequenzen (cm^{-1}) der polykristallinen Hexafluorometallate bei Raumtemperatur und Zuordnung für Einheitszellengruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$

BaSiF ₆	BaGeF ₆	BaTiF ₆	BaSnF ₆	TlSbF ₆	Zuordnung
726 [714] ^{a)}	601 [602] ^{b)} [635] ^{b)}	562 [585] ^{c)}	560 [573] ^{d)}	649	$V_3(A_{2u})$ $V_3(E_u)$
498 [490] ^{a)}	362 [367] ^{b)}	329 [312] ^{c)}	280 [285] ^{d)}	272	$V_4(A_{2u})$
462 [454] ^{a)}	338 [337] ^{b)}	275 [278] ^{c)}	241 [241] ^{d)}		$V_4(E_u)$
287	245	195	200 [201] ^{d)}	183	$V_6(E_u)$
139	127	123	113 [109] ^{d)}	52	$T'(A_{2u}+E_u)$
1190 [1200] ^{a)}	1075	1025	1035	1215	$V_2+V_3^e)$
1210	1091	1046	1047	1216	V_2+V_3 theor.
1135/1110					$V_1+V_4^f)$
1175/1139					V_1+V_4 theor.
770 ^{g)} [765] ^{a)}	725	_h)	_h)	_h)	$V_2+V_6^e)$
771	735	679	687	750	V_2+V_6 theor.

Angaben in eckigen Klammern sind Literaturwerte: a(27), b(18), c(20), d(21),

e) Symmetrie $A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$, A_{1u} inaktiv, A_{2u} antisymmetrischer Anteil,

f) Symmetrie A_{2u} bzw. E_u ,

g) aus Einkristallspektren, vgl. Abb. 16,

h) überlagert von V_3

Tab. 6: Raman-Frequenzen (cm^{-1}) der polykristallinen Hexafluorometallate bei Raumtemperaturen und Zuordnung für Einheitszellengruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$

BaSiF_6	BaGeF_6	BaTiF_6	BaSnF_6	TlSbF_6	Zuordnung
676,5	640,5	627,5	596,0	648,0	$V_1 (A_{1g})$
483,5	490,0	484,0	487,0	567,0	$V_2 (E_g)$
		302,0	279,0	288,0	$V_5 (E_g)$
409,5	339,0	296,5	260,0	276,0	$V_5 (A_{1g})$
130,5	130,0	127,5	135,5	71,0	$R' (E_g)$
			81,0	59,0	

Die Raman-Banden sehr geringer Intensität im Gitterschwingungsbereich (Abb. 5) gehören zu Rotationsübergängen der Hauptkomponenten der Luft (N_2, O_2).

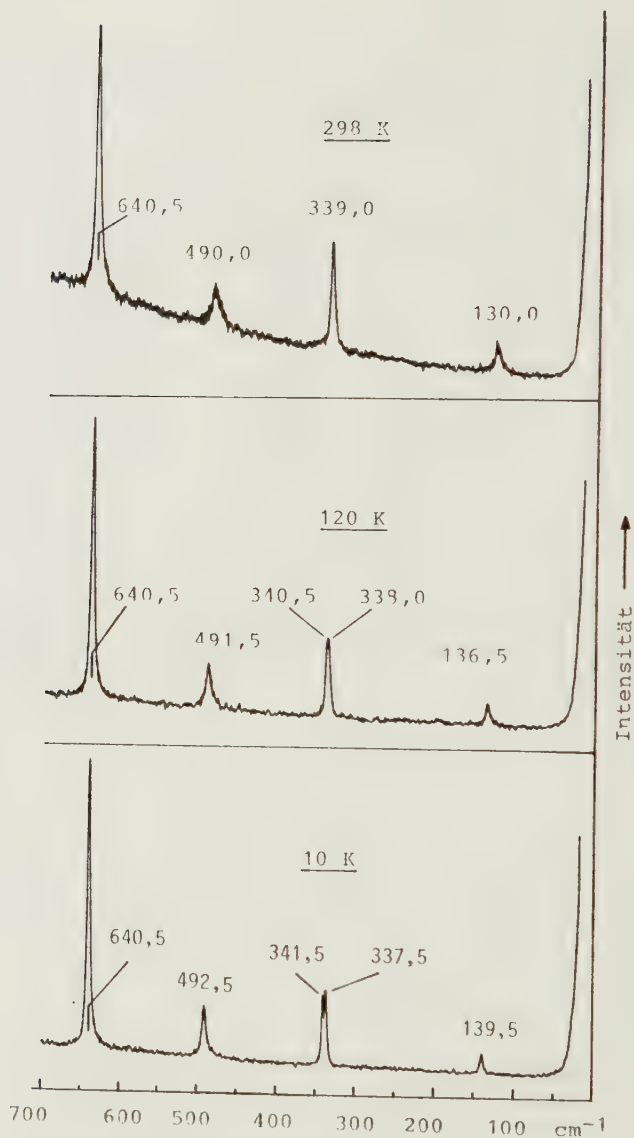


Abb. 9: Raman-Spektren von polykristallinem BaGeF_6 bei 298 K, 120 K und 10 K; Auflösung 2 cm^{-1} , Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$.

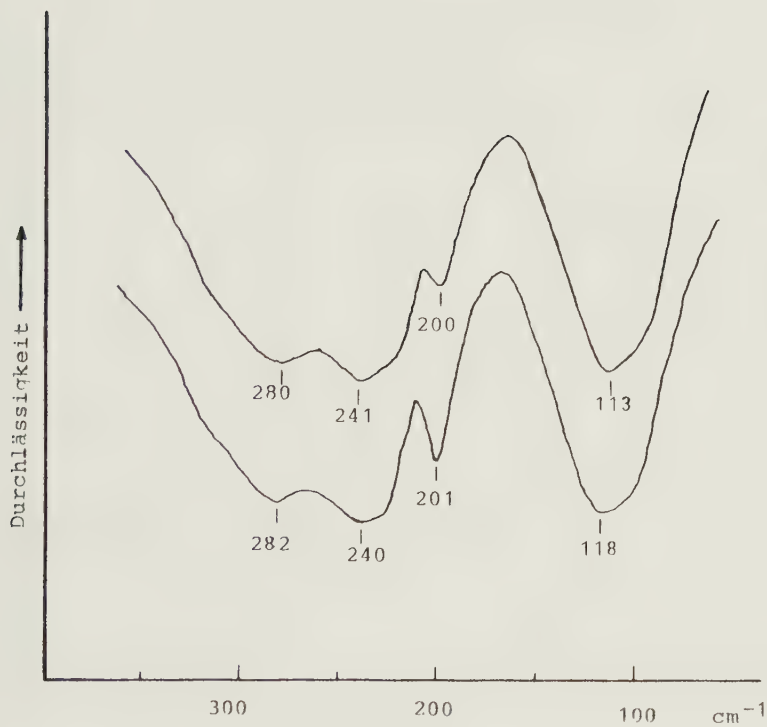


Abb. 10: FIR-Spektrum von BaSnF₆ bei 298 K (oben) und 103 K (unten); Auflösung 5 cm⁻¹.

Tab. 7: Raman-Frequenzen der polykristallinen Bariumhexafluorometallate bei 298 K, 120 K und 10 K; HB=Halbwertsbreite, RI=relative Intensität; Auflösung 2 cm^{-1} , Ar^+ 514,5 nm

298 K			120 K			10 K			Zuordnung
ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	
<u>BaSiF₆</u>									
676,5	4,3	100	677,5	3,0	140	677,5	3,0	140	ν_1
483,5	4,9	46	487,0	3,3	58	487,0	2,9	59	ν_2
409,5	2,9	46	410,0	2,5	46	410,0	2,2	40	ν_5
130,5	3,9	27	134,5	2,9	22	135,5	2,0	20	R'
<u>BaGeF₆</u>									
640,5	5,9	100	640,5	4,9	105	640,5	3,9	109	ν_1
490,0	9,8	14	491,5	7,8	16	492,5	5,7	18	ν_2
339,0	5,9	40	340,5	6,3	29	341,5	7,5	26	ν_{5a}
			338,0			337,5			ν_{5b}
339,0			339,7			340,2			$\bar{\nu}_5$
130,0	7,8	9	136,5	5,9	8	139,5	3,9	6	R'
<u>BaTiF₆</u>									
627,5	9,8	100	627,5	6,9	126	627,5	4,3	168	ν_1
484,0	11,8	1	488,0	9,8	2	488,5	5,9	4	ν_2
302,0	20,6	8	304,0	4,3	8	305,0	2,0	9	ν_{5a}
296,5*		5	296,0	5,9	5	295,0	3,9	6	ν_{5b}
300,2			301,3			301,7			$\bar{\nu}_5$
127,5	9,8	2	135,0	5,9	2	138,5	3,9	2	R'

*) Schulter

Forts. Tab. 7

298 K			120 K			10 K			Zuordnung
ν/cm^{-1}	HB/cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/cm^{-1}	RI	
<u>BaSnF₆</u>									
596,0	6,9	100	596,5	4,9	123	596,5	3,9	128	ν_1
487,0	11,8	9	488,5	5,9	13	489,0	4,3	16	ν_2
279,0	4,9	32	280,0	3,3	34	280,5	2,9	34	ν_{5a}
260,0	11,8	19	258,5	6,5	21	258,5	5,3	24	ν_{5b}
272,7			272,8			273,2			$\bar{\nu}_5$
135,5	10,8	10	142,0	5,9	9	144,0	4,1	9	R'
81,0	9,8	2	91,0	4,9	1	93,5	2,9	0,5	-

Bandenschwerpunkt $\bar{\nu}_5 = (2 \nu_{5a} + \nu_{5b}) / 3$

Tab. 8: Raman-Frequenzen von polykristallinem TiSbF_6 bei 298 K, 153 K, 70 K und 10 K,

HB = Halbwertsbreite, RI = relative Intensität,

Auflösung 5 cm^{-1} , Ar^+ 514,5 nm

298 K				153 K				70 K				10 K			
ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	ν/cm^{-1}	HB/ cm^{-1}	RI	Zuordnung
648,0	6,0	100	648,0	5,8	103	648,0	5,6	107	648,0	5,4	118				ν_1
567,0	7,2	11	568,5	6,2	13	569,0	6,0	14	569,2	6,0	16				ν_2
288,0	5,6	20	288,5	5,2	22	289,0	5,0	21	289,0	4,6	23				ν_{5a}
276,0	5,6	16	275,8	5,2	17	275,0	5,0	17	275,0	4,6	17				ν_{5b}
284,0			284,3			284,3			284,3						$\bar{\nu}_5$
71,0	12,0	6	76,0	11,0	7	79,0	7,8	7	80,5	7,6	7				R'
59,0			68,0			73,0									-

Bandenschwerpunkt $\nu_5 = (2 \nu_{5a} + \nu_{5b})/3$

Tab. 9: Änderungen der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}), der Hexafluorometallate in den FIR-Spektren beim Abkühlen von 298 K auf 103 K

Verbindung	$\Delta \nu_4 (A_{2u})$	$\Delta \nu_4 (E_u)$	$\Delta \bar{\nu}_4^{*)}$	$\Delta \nu_6$	$\Delta T'$
BaSiF ₆	+3	0	+1	+1	+4
BaGeF ₆	+1	-2	-1	+2	+6
BaTiF ₆	0	0	0	+1	+5
BaSnF ₆	+2	-1	0	+1	+5
TlSbF ₆			0	0	+2

*) Verschiebung des gewichteten Bandenschwerpunkts

2.1.2.1. IR-aktive Schwingungen

Die wesentlichen Merkmale der IR- und FIR-Spektren der polykristallinen Hexafluorometallate (Abb. 4,6,7) lassen sich auf der Grundlage der Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ interpretieren, obgleich das Erwartungsspektrum (vgl. Abb. 2) nicht bis in das letzte Detail mit den beobachteten Spektren korreliert.

Im Bereich der inneren Schwingungen finden sich jeweils Banden, die $V_3(A_{2u} + E_u)$, $V_4(A_{2u} + E_u)$ und $V_6(E_u)$ der Fluor-Anionen zugeordnet werden können. Oberhalb 1000 cm^{-1} treten, mit sehr geringer Intensität, noch Kombinationstöne der Anionen-Grundschiwingungen auf (Tab. 5).

Die für die Raumgruppe zu erwartende Aufspaltung der dreifach entarteten, inneren Schwingungen V_3 und V_4 in zwei Komponenten ($A_{2u} + E_u$) als Folge der erniedrigten Lagesymmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$ ist nur bei der Schwingung V_4 in den Bariumsalzen ausgeprägt.

V_3 erscheint in den Spektren durchweg als stark verbreiterte Bande (Halbwertsbreite $> 70\text{ cm}^{-1}$) ohne die erwartete Feinstruktur. Die sehr breite V_4 (HB = 65 cm^{-1}) bei TlSbF_6 zeigt ebenfalls keine Aufspaltung. Eine geringe Asymmetrie von V_3 durch eine höherfrequente Schulter im Spektrum von BaGeF_6 deutet die zweite Komponente dieser Bande an. Diese Asymmetrie von V_3 , die auch in den anderen Spektren beobachtbar ist, kann jedoch nur bei BaGeF_6 in diesem Sinne interpretiert werden. Bei den anderen Hexafluorometallaten ist diese Asymmetrie auch eine Folge davon, daß in Nachbarschaft zu V_3 der Kombinationston $V_2 + V_6$ auftritt. Durch die benachbarte Frequenzlage zum

Grundton V_3 (Tab. 5) wird die Intensität des Kombinations-
tones durch FERMI-Resonanz (43) stark erhöht, so daß das Ban-
denprofil von V_3 gestört wird. Im BaGeF_6 erscheint der Kombi-
nationston in relativ großer Entfernung (134 cm^{-1}) vom Banden-
schwerpunkt der Absorption V_3 und zeigt die erwartete geringe
Intensität. In den Einkristallspektren von BaSiF_6 (Kap. 2.1.3.)
kann der durch FERMI-Resonanz verstärkte Kombinationston sepa-
rat gefunden werden.

Sehr charakteristisch für die Lagesymmetrie der Anionen ist
das Auftreten der Schwingung $V_6(E_u)$ mit erwartungsgemäß schwa-
cher Intensität, da V_6 unter $m3m-O_h$ inaktiv ist. In einer
früheren Studie an polykristallinem BaGeF_6 (18) wurde dieser
Schwingung eine Bande bei 464 cm^{-1} zugeordnet. Diese Absorp-
tion konnte jedoch nicht beobachtet werden. Vielmehr findet
sich niederfrequent von V_4 eine Bande, die frequenzmäßig gut
mit einem Näherungswert für V_6 aus der theoretischen Beziehung
 $V_6 = V_5 / \sqrt{2}$ (44) übereinstimmt *) - und zwar auch bei den an-
deren untersuchten Hexafluorometallaten. In Tab. 10 sind die
aus V_5 berechneten Werte V_6 (ber.) und die experimentellen
Werte V_6 (exp.) gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung
dieser Werte unterstreicht die getroffene Zuordnung von V_6 .

*) andere Abschätzungen für Näherungsberechnung von V_6 ,
bei der allerdings zusätzliche Daten notwendig sind, werden
bei FADINI und KEMMLER-SACK (45) angegeben.

Im relevanten Gitterschwingungsbereich ($< 150 \text{ cm}^{-1}$) der FIR-Spektren findet sich je eine breite, starke Absorption, die der Translationsschwingung $T'(A_{2u} + E_u)$ zugeordnet werden kann. Eine Feinstruktur, die Aufspaltung der optischen Translationsschwingung in zwei Komponenten ist wegen der Breite nicht zu beobachten. Die Asymmetrie dieser Bande deutet die zweite Komponente jedoch höherfrequent vom Bandenschwerpunkt an (vgl. Kap. 2.1.3.2.).

Soweit die großen Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden durch anharmonische Terme in der Potentialfunktion bedingt sind, sollten die Schwingungsbanden bei tieferen Temperaturen schmaler werden. Die FIR-Spektren bei 103 K (vgl. Abb. 10) zeigen aber keine signifikanten Änderungen in den Halbwertsbreiten und somit auch nicht die erhoffte deutliche Aufspaltung entarteter Schwingungen in die Komponenten. Die geringen Frequenzverschiebungen, die beim Abkühlen der Verbindungen auf 103 K resultieren sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Bei den Komponenten von V_4 ist festzustellen, daß sich teilweise die Aufspaltung, $\Delta(V_{4a} - V_{4b})$, mit abnehmender Temperatur vergrößert. Das mag durch eine Zunahme des statischen Störpotentials durch Gitterkontraktion bei tieferer Temperatur bedingt sein. Diese Werte für die Änderungen in der Aufspaltung sind jedoch sehr fraglich, da die großen Halbwertsbreiten die Frequenzverschiebungen stark relativieren. Das liegt daran, daß die zugehörige Schwingungsfrequenz einer breiten Schwingungsbande nur näherungsweise der Lage des Banden-

maximums entspricht. Damit verlieren auch die Unstetigkeiten an Bedeutung, die innerhalb der homologen Salze bei der Zunahme der Aufspaltung von ν_4 und bei den hypsochromen Verschiebungen von $\bar{\nu}_4$, ν_6 und T' resultieren. In jedem Fall ist aber eine signifikant stärkere hypsochrome Verschiebung des Maximums der Translationsschwingung T' , im Vergleich zu den Verschiebungen der inneren Schwingungen $\bar{\nu}_4$ und ν_6 , zu erkennen, was generell bei Gitterschwingungen zu erwarten ist.

Im Zusammenhang mit den geringen Veränderungen in den Spektren beim Abkühlen der Proben bleibt zu bemerken, daß die 103 K am Kühlfinger und nicht am Probenort gemessen worden sind. Berücksichtigt man die große thermische Strahlungsbelastung der Probe und eine unzureichende thermische Kontaktierung bei den schlecht leitenden PE-Preßlingen, so liegen die Temperaturen der gekühlten Probe sicher höher als 103 K.

Tab. 10: Orientierungswerte ν_6 (ber.) aus der Beziehung

$$\nu_6 \text{ (ber.)} = \nu_5 \text{ (beob.)} / \sqrt{2} \text{ und beobachtete Werte } \nu_6 \text{ (beob.)}; \text{Angaben in cm}^{-1}$$

Verbindung	ν_5 (beob.)	ν_6 (ber.)	ν_6 (beob.)
BaSiF ₆	410	290	289
BaGeF ₆	339	239	245
BaTiF ₆	300 ^{*)}	212	198
BaSnF ₆	273 ^{*)}	193	200
TlSbF ₆	284	201	185

*) Bandenschwerpunkt

2.1.2.2. Ramanaktive Schwingungen

Wie die IR- und FIR-Spektren entsprechen auch die Raman-Spektren (Abb. 5,8) nicht in allen Einzelheiten den Erwartungen.

Die Raman-Spektren der polykristallinen Phasen zeigen als intensivste Bande mit der größten Raman-Verschiebung die Valenzschwingung $V_1(A_{1g})$, dann folgen mit jeweils geringerer Verschiebung die inneren Schwingungen $V_2(E_g)$, $V_5(A_{1g}+E_g)$ und die Libration $R'(E_g)$.

Die Aufspaltung der inneren Schwingung V_5 in die Komponenten A_{1g} und E_g als Folge der nach $\bar{3}m-D_{3d}$ erniedrigten Lagesymmetrie der Anionen ist bei Raumtemperatur nur bei $TlSbF_6$ und $BaSnF_6$ zu erkennen. $BaGeF_6$ und $BaTiF_6$ zeigen die Lagesymmetrie-Effekte jedoch bei tieferen Temperaturen (Abb. 11): erst die weitere Zunahme des statischen Störpotentials der Gitterumgebung durch eine Kontraktion des Gitters beim Abkühlen macht die erwartete Aufspaltung von V_5 beobachtbar. Eine Feinstruktur von V_5 im $BaSiF_6$ ist selbst bei 10 K und einer Auflösung von 1 cm^{-1} nicht zu beobachten. Dieses Verhalten bei SiF_6^{2-} wird plausibel, wenn man die Größe der Aufspaltung ΔV_5 in Beziehung zu $\bar{V}_5$ setzt. Im Graph von Abb. 12 ist der stetige Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen zu erkennen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Frequenzlagen der Raman-Banden - bei V_5 wird der gewichtete Bandenschwerpunkt (46) betrachtet - äußert sich einheitlich in einer größeren

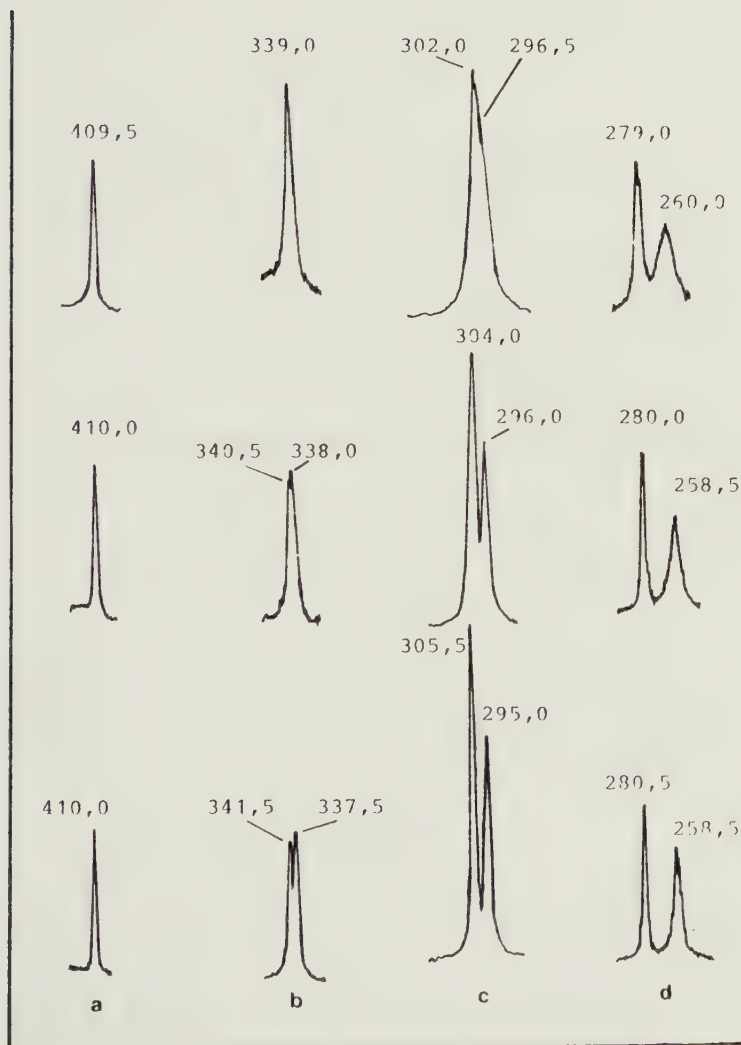


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der ramanaktiven Schwingung ν_5 in Hexafluorometallaten a) BaSiF_6 , b) BaGeF_6 , c) BaTiF_6 , d) BaSnF_6 ; von oben nach unten 298 K, 110 K und 10 K. Auflösung = 2 cm^{-1} ; Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$

Raman-Verschiebung mit fallender Temperatur. Die Veränderungen sind bei den inneren Schwingungen ν_1 , ν_2 und $\bar{\nu}_5$ erwartungsgemäß geringer als bei der äußeren Schwingung R' (Tab. 7,8).

Speziell im Gitterschwingungsbereich zeigt TlSbF_6 für die Librationsbande eine niederfrequente Schulter bei 59 cm^{-1} und BaSnF_6 eine kleine eigenständige Bande bei 81 cm^{-1} . Da aber unter $\bar{3}m-D_{3d}$ keine zweite Komponente der optischen Libration auftreten kann, sind diese Banden von zweifelhaftem Ursprung. Das Problem dieser zusätzlichen Banden wird ausführlich im Zusammenhang mit den Einkristallmessungen diskutiert werden (Kap. 2.1.3.3.3.).

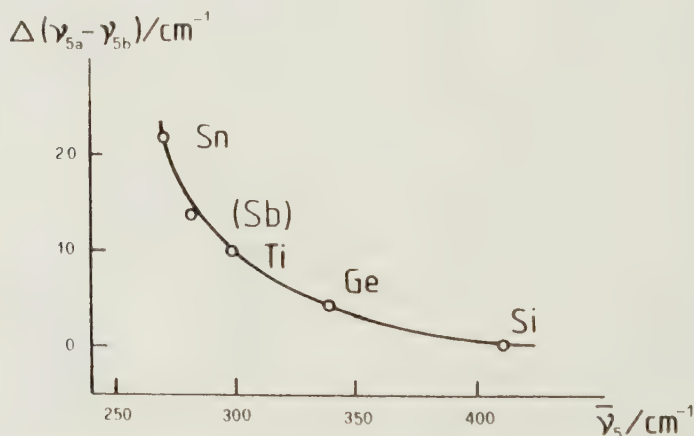


Abb. 12: Korrelation der Aufspaltung $\Delta(\nu_{5a} - \nu_{5b})$ mit $\bar{\nu}_5$ in Hexafluoro-Anionen MF_6^{2-} ($M = \text{Si, Ge, Ti und Sb}$) und SbF_6^-

2.1.3. Schwingungsspektren der einkristallinen Verbindungen

2.1.3.1. Züchtung der Einkristalle

Es gelang, Einkristalle von TlSbF_6 und BaSiF_6 zu züchten (Kap. 3.1.2.).

TlSbF_6 kristallisiert bei Raumtemperatur aus HF-saurer, wäßriger Lösung (40%) in Form von Rhomboedern. Alle Versuche, bei den sehr weichen Kristallen durch Anschleifen und Polieren die für die Einkristalluntersuchungen notwendigen Kristalloberflächen senkrecht und parallel zur optischen Achse zu erhalten, brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Durch Wechsel des Lösungsmittels konnten TlSbF_6 -Einkristalle erhalten werden, deren natürliche Flächen nicht weiter behandelt werden mußten. Aus Methanol kristallisiert die Verbindung im hexagonal-prismatischen Habitus mit gut ausgebildeten Flächen $\{10\bar{1}0\}$ und rhomboedrischen Spitzen (Abb. 13).

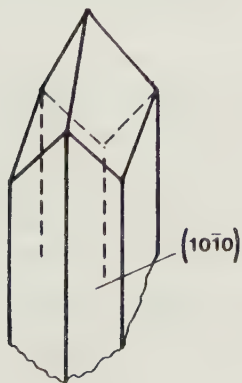


Abb. 13: Habitus der TlSbF_6 -
und BaSiF_6 -Einkristalle

Das schwerlösliche Bariumhexafluorosilicat kristallisiert unter hydrothermalen Bedingungen aus HCl-saurer, wäßriger Lösung ausschließlich im hexagonal-prismatischen Habitus.

Die Prismen waren bei beiden Verbindungen nadelförmig ausgebildet. Die maximalen Dimensionen der prismatischen Seitenflächen betrugen bei TlSbF_6 $1,5 \times 5 \text{ mm}^2$, bei BaSiF_6 $0,5 \times 3 \text{ mm}^2$.

Eine hydrothermale Züchtung von BaGeF_6 - und BaTiF_6 -Einkristallen gelang nicht. In der HCl-sauren Lösung solvolysierte BaGeF_6 unter Bildung gemischter Chlorofluorokomplexe; BaTiF_6 wandelte sich unter diesen Bedingungen zum reinen Chlorokomplex um.

2.1.3.2. IR- und FIR-Spektren mit polarisierter Strahlung

Die Untersuchungen an TlSbF_6 - und BaSiF_6 -Einkristallen mit polarisierter Strahlung im IR- und FIR-Bereich wurden in Reflexion durchgeführt (47,48). Transmissionsmessungen scheiterten an den hohen Absorptionskoeffizienten der Schwingungsübergänge.

Bei Reflexion der Strahlung an der hexagonal-prismatischen Kristalloberfläche, wie in Abb. 14 skizziert, können die Übergangsmomente parallel und senkrecht zur optischen Achse des Einkristalls (kristallographische c-Achse, kart. z-Achse) beobachtet werden.

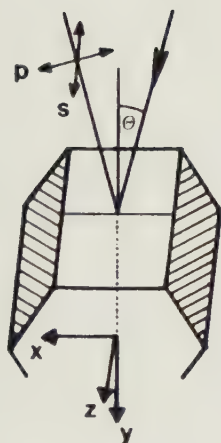


Abb. 14: Reflexionsanordnung;
 raumfeste Achsen x, y, z ,
 kristallographische Achsen c und $a \parallel$
 z bzw. x ; Einkristall idealisiert;
 natürlicher Kristall hat rhomboedri-
 sche Spitzen.

Das Licht fällt unter dem Winkel θ in der xy -Ebene (Einfallsebene) ein. Bei der gegebenen Orientierung der einkristallinen Probe liefert elektromagnetische Strahlung, die senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist (s) - der elektrische Vektor schwingt parallel zur c -Achse -, das Übergangsmoment längs der optischen Achse. Strahlung, die in der Einfallsebene polarisiert ist (p) - der elektrische Vektor schwingt senkrecht zur c -Achse -, liefert das Übergangsmoment senkrecht zur optischen Achse. Die Symmetrie der entsprechenden Übergangsmomente ist A_{2u} bzw. E_u (s. Tab. 4).

Die resultierenden Reflexionsspektren sind in Abb. 15 und 16 zusammengestellt. Auf eine KRAMERS-KRÖNIG-Analyse der Reflexionsdaten, die eine exakte Bestimmung der optischen Parameter, des Brechungsindex n und des Absorptionsindex k erlaubt, mußte verzichtet werden; die Einkristalle waren sehr klein

und von relativ schlechter optischer Qualität. Näherungsweise ergeben sich die Frequenzen der IR-aktiven Schwingungsübergänge aus den Reflexionsspektren für denjenigen Punkt auf der niederfrequenten Seite der Reflexionsbande (in den Spektren mit Pfeilen markiert), der die maximale Steigung besitzt (49,50). Diese Frequenzen sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tab. 11: Frequenzen (cm^{-1}) der infrarotaktiven Schwingungsübergänge in den Reflexionsspektren von TlSbF_6 und BaSiF_6 ; Zuordnung für Einheitszellengruppe $\bar{3}m-D_{3d}$

TlSbF_6	BaSiF_6	Zuordnung
-	770	$\nu_2 + \nu_6^{\text{a)}}$
645	721	$\nu_3 (A_{2u})$
645	705	$\nu_3 (E_u)$
272	495	$\nu_4 (A_{2u})$
272	460	$\nu_4 (E_u)$
-	-	$\nu_6 (E_u)$
47	132	$T' (A_{2u})$
47	110	$T' (E_u)$

a) $A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$; A_{1u} inaktive Komponente

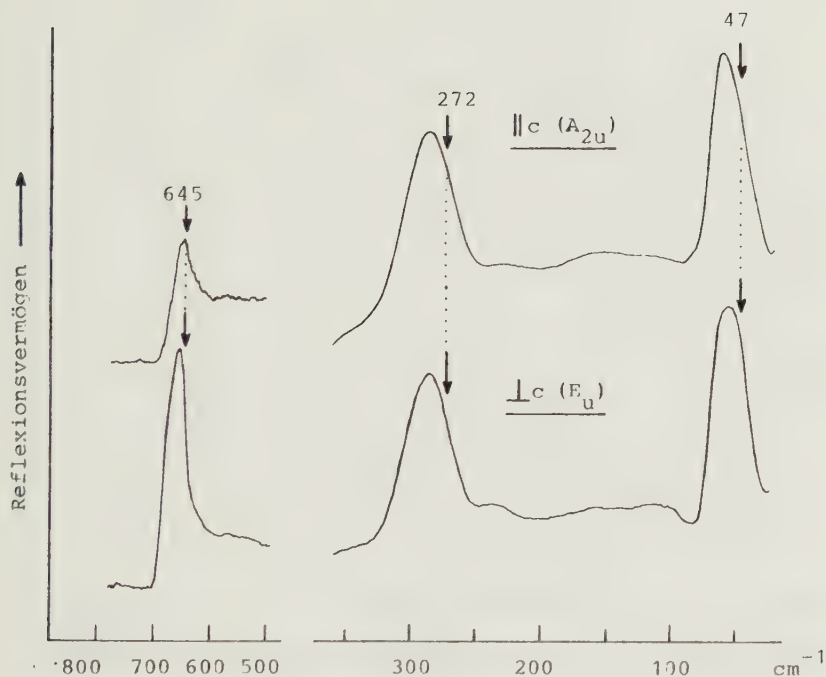


Abb. 15: Reflexionsspektren von einkristallinem TlSbF_6 im IR- und FIR-Bereich mit polarisierter Strahlung; elektrischer Vektor $\parallel$ und $\perp$ zur optischen Kristallachse (c)

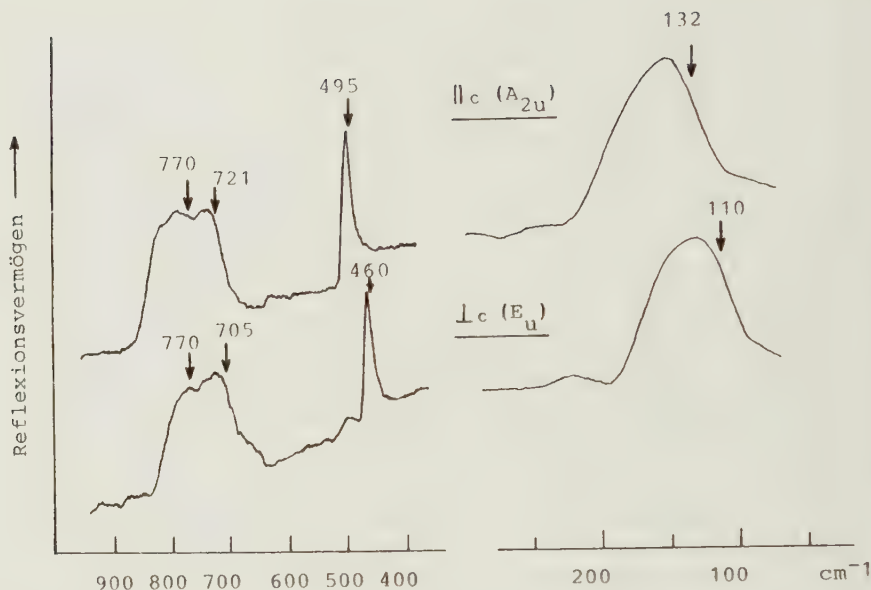


Abb. 16: Reflexionsspektrum von einkristallinem BaSiF_6 im IR- und FIR-Bereich mit polarisierter Strahlung; elektrischer Vektor $\parallel$ und $\perp$ zur optischen Kristallachse (c)

Die Reflexionsspektren von TlSbF_6 (Abb. 15) weisen für den ordentlichen (elektrischen Vektor $\perp c$) und außerordentlichen Strahl (elektrischer Vektor $\parallel c$) keine signifikanten Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen auf. Die zwei Komponenten A_{2u} und E_u der Schwingungsbanden ν_3 , ν_4 und T' , die mit polarisierter Strahlung unabhängig voneinander beobachtet werden können, zeigen Frequenzgleichheit im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Bei BaSiF_6 (Abb. 16) sind die beiden Komponenten der Deformationsschwingung $\mathbf{V}_4$ jedoch gut voneinander getrennt und erlauben die Zuordnung zu den Schwingungstypen: die höherfrequente Komponente transformiert sich nach A_{2u} , die niederfrequente nach E_u . Die Reflexionsbanden der Valenzschwingung $\mathbf{V}_3$ und der Translationsschwingung T' zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit vom Polarisationsgrad der Strahlung. Je zwei Schwingungsfrequenzen für $\mathbf{V}_3$ und T' , die in den Pulverspektren (vgl. Abb. 4) nicht aufgelöst werden konnten, entsprechen der erwarteten Feinstruktur dieser Banden. Symmetriemäßig verhalten sich die beiden Komponenten wie diejenigen von $\mathbf{V}_4$: $\mathbf{V}_3 (A_{2u}) > \mathbf{V}_3 (E_u)$ und $T' (A_{2u}) > T' (E_u)$.

Überraschend tritt im Bereich von $\mathbf{V}_3$ - unabhängig von den unterschiedlichen Polarisationsverhältnissen - ein weiteres Reflexionsmaximum auf. Dieses Nebenmaximum mit Symmetrie A_{2u} und E_u zeigt Symmetrieeigenschaften eines Kombinationstones $\mathbf{V}_2 + \mathbf{V}_6$, der sich nach $A_{1u}^{*}) + A_{2u} + 2E_u$ transformiert (41). Die experimentelle Schwingungsfrequenz von 770 cm^{-1} im Vergleich mit dem theoretischen Wert von 771 cm^{-1} für $\mathbf{V}_2 + \mathbf{V}_6$ spricht ebenfalls für diese Zuordnung.

In den Pulverspektren konnte in Absorption der Schwingungsübergang $\mathbf{V}_6$ beobachtet werden. Diese Schwingung mit Symmetrie E_u sollte auch im Reflexionsspektrum mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur optischen Achse des Kristalls aktiv werden. Eine entsprechende Reflexionsbande ist jedoch weder bei

*) inaktive Komponente

TiSbF_6 noch bei BaSiF_6 zu identifizieren. FORREST und LANE (9) machten bei Einkristalluntersuchungen an Hexafluorometallaten vom K_2GeF_6 -Typ, Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m1-D}_{3d}^3$, die gleichen Beobachtungen und stellten deshalb die Zuordnung von ν_6 in den Pulverspektren in Frage. Dabei ist aber grundsätzlich zu bedenken, daß der Absorptionskoeffizient von ν_6 sehr gering ist und somit ein ausreichendes Reflexionsvermögen für diesen Schwingungsübergang nicht zu erwarten ist.

Eine experimentelle Basis, um solche schwach dipolaktiven Übergänge auf ihre Symmetrie hin zu untersuchen, würde die ATR-Technik (51) bieten, für die Untersuchung von ν_6 jedoch erst dann, wenn die experimentellen Möglichkeiten dieser Technik (48) auch den Frequenzbereich unterhalb 300 cm^{-1} zugänglich machen.

2.1.3.3. Raman-Spektren mit polarisierter Strahlung

Die Raman-Spektren mit linear polarisierter Strahlung in 180° -Rückstreuordnung bei senkrechter Inzidenz auf die hexagonalprismatischen Seitenflächen einkristalliner Hexafluorometallate, die in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m-D}_{3d}^5$ kristallisieren, liefern alle vier Elemente des Polarisierbarkeitstensors **a**, **b**, **c** und **d** (Tab. 12).

Tab. 12: Raman-Streutensor unter Symmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$ (96)

$$A_{1g}: \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$$

$$E_g: \begin{bmatrix} c & -c & -d \\ -c & -c & d \\ -d & d & \end{bmatrix}$$

Damit sind die Symmetrierassen A_{1g} und E_g der ramanaktiven Schwingungsübergänge dieses Strukturtyps eindeutig zu charakterisieren.

Abb. 17 zeigt die bei den $TlSbF_6$ - und $BaSiF_6$ -Einkristallen benutzte Streugeometrie.

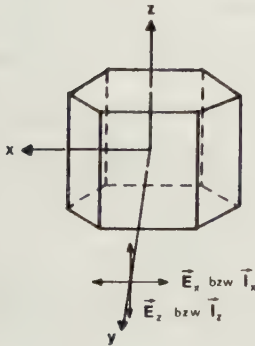


Abb. 17: 180°-Rückstreuanordnung;

raumfeste Achsen x, y, z ; kristallographische Achsen a und c parallel x bzw. z ; Einkristall idealisiert, natürlicher Kristall hat rhomboedrische Spitzen; elektrische Vektoren der Erregerstrahlung $\vec{E}$ und der Streustrahlung $\vec{I}$.

Die anregende Strahlung ($\vec{E}$) fällt längs der y -Achse ein und ist in x - oder z -Richtung polarisiert. Die Streustrahlung ($\vec{I}$) wird in y -Richtung beobachtet mit Durchlassrichtung des Analysators parallel x bzw. z . Die Streugeometrie $y(xx)\bar{y}$ in der Notation von PORTO (53,54), liefert die Tensorelemente a und c für A_{1g} - und E_g -Schwingungsrassen. Bei $y(xz)\bar{y}$ sind

nur E_g -Komponenten mit dem Tensorelement $\mathbf{d}$, bei $Y(zz)\bar{Y}$ nur A_{1g} -Komponenten mit b aktiv.

Dieses ideale Streuverhalten ist aber in den wenigsten Fällen realisierbar. Zumeist werden noch Fremdkomponenten mit geringer Intensität beobachtet. Sie haben ihre Ursache in internen Reflexionen der anregenden Strahlung (LASER) an mikroskopischen Gas- oder Lösungsmiteileinschlüssen, sowie an anderen Fehlstellen im Kristall und an dessen Oberfläche. Weitere Störungen werden durch fehlerhafte Orientierung des Einkristalls, durch den endlichen Öffnungswinkel der Sammellinse in der Eingangsoptik des Spektrometers und der Divergenz des fokussierten Laserstrahls verursacht (55). In den Einkristallspektren werden die Fremdkomponenten mit * gekennzeichnet.

2.1.3.3.1. BaSiF_6

Die Ramanspektren von BaSiF_6 mit polarisierter Strahlung für die drei Streuanordnungen zeigt Abb. 18, die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen ist in Tab. 13 zusammengestellt.

Das erste Teilspektrum (von oben) wird durch die Tensorelemente $\mathbf{a}$ und $\mathbf{c}$ bestimmt und zeigt somit Schwingungen der Rassen A_{1g} und E_g . Das Spektrum ist bis auf die veränderten Intensitäten analog dem Pulverspektrum und weist vier Banden auf, $V_1(A_{1g})$, $V_2(E_g)$, $V_5(A_{1g} + E_g)$ und $R'(E_g)$.

Im zweiten Teilspektrum ist das Tensorelement $\mathbf{d}$ aktiv. Erwartungsgemäß sind $V_2(E_g)$ und $R'(E_g)$ zu beobachten. Eine E_g -Komponente von V_5 , wie sie gruppentheoretisch für diese Streugeometrie gefordert wird, ist nicht mit Sicherheit zu identi-

fizieren; die Bande äußerst geringer Intensität, welche bei 409 cm^{-1} beobachtbar ist, könnte auch durch Fremdstreuung der A_{1g} -Komponente von V_5 verursacht werden, nachdem eine Fremdstreuung nicht vollständig unterdrückt werden kann (vgl. dazu die Intensität von $V_1(A_{1g})$ in dieser Streuanordnung). Dies würde jedoch nicht bedeuten, daß keine E_g -Komponente von V_5 existiert, sondern nur, daß das Tensorelement $\mathbf{d}$ für den Schwingungsübergang $V_5(E_g)$ sehr klein ist. Eine Möglichkeit, die E_g -Komponente sicher nachzuweisen, sollte über eine Aktivierung des Tensorelements $\mathbf{c}$ mit Hilfe einer Streuanordnung gelingen, in der die Erregerstrahlung den Einkristall längs der optischen Achse durchläuft, z.B. für $z(xy)\bar{z}$. (Soweit die Streuverhältnisse von $V_5(E_g)$ bei TlSbF_6 in Abb. 19 auf BaSiF_6 übertragen werden können, ist zu erwarten, daß das Tensorelement $\mathbf{c}$ im Vergleich zu $\mathbf{d}$ einen größeren Beitrag zur Streuung liefert.) Ein solches Experiment erfordert jedoch größere Einkristalle, die senkrecht zur optischen Achse angeschliffen werden können. Im vorliegenden Spektrum der Streugeometrie $y(xx)\bar{y}$ ist $\mathbf{c}$ grundsätzlich aktiv; das gleichzeitige Auftreten mit dem Element $\mathbf{a}$ erlaubt aber keine Aussage über den Betrag von $\mathbf{c}$.

Das dritte Teilspektrum von BaSiF_6 , in dem das Element $\mathbf{b}$ aktiv ist, zeigt die Schwingungsbanden der Rasse A_{1g} , $V_1(A_{1g})$ und die A_{1g} -Komponente von V_5 ; $V_2(E_g)$ und $R'(E_g)$ sind wie erwartet inaktiv.

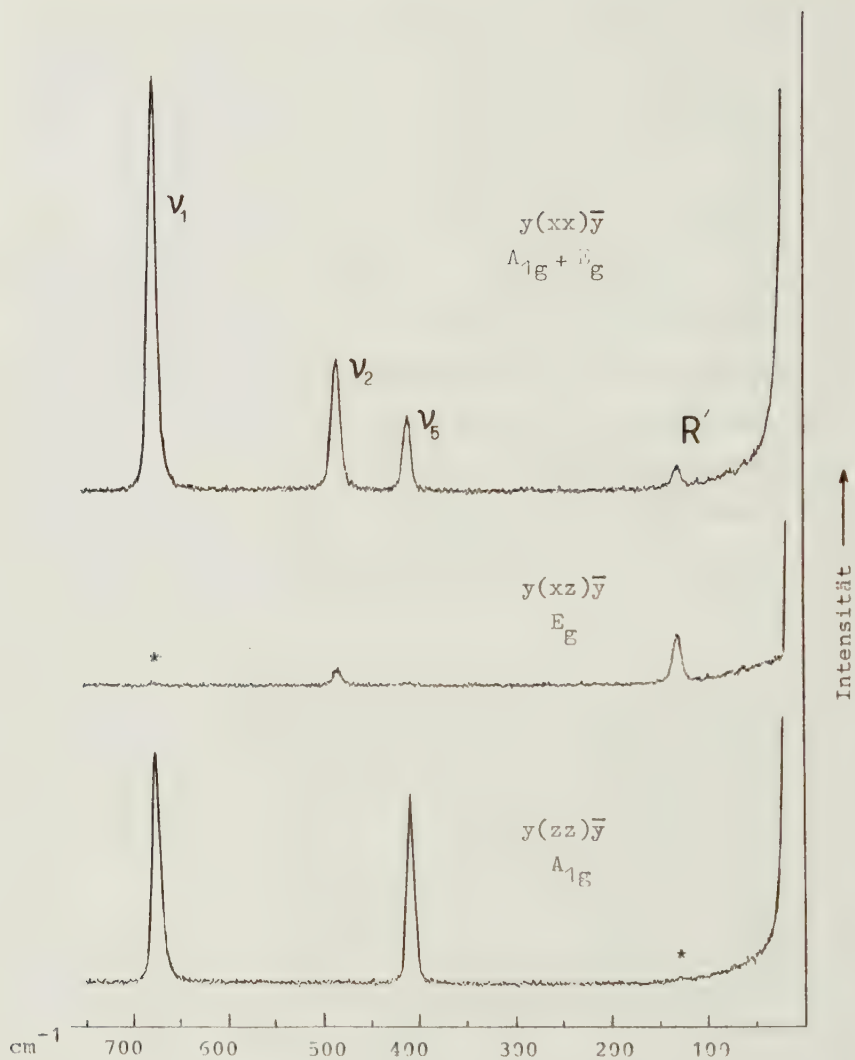


Abb. 18: Ramanspektren von einkristallinem BaSiF_6 mit polarisierter Strahlung; 298 K, Auflösung 10 cm^{-1} , Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$; Fremdstreuung mit * gekennzeichnet

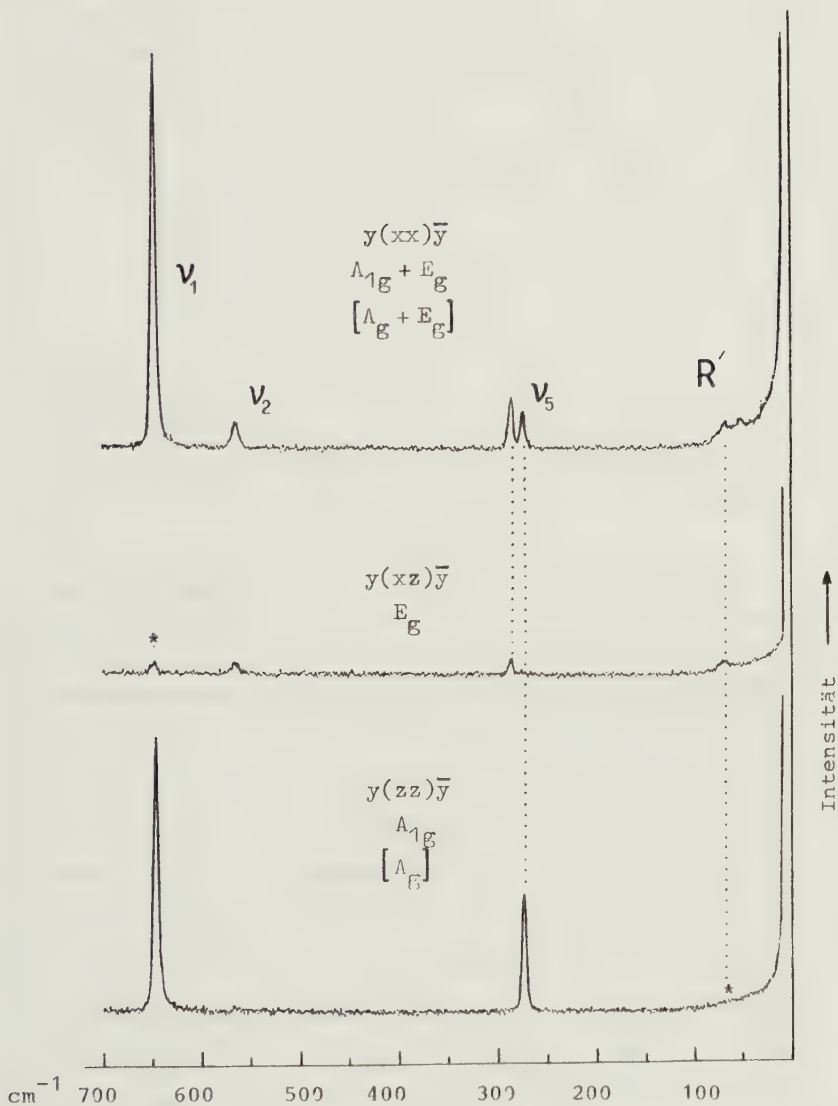


Abb. 19: Ramanspektren von einkristallinem TlSbF_6 mit polarisierter Strahlung; 298 K, Auflösung 5 cm^{-1} , Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$; Fremdstreuung mit * gekennzeichnet

Tab. 13: Frequenzen (cm^{-1}) und Zuordnung (Einheitszellen-
gruppe $\bar{3}m-D_{3d}$) der Raman-Banden von einkristallinem BaSiF_6 ;
Auflösung 10 cm^{-1} , Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$

rel. Intensität/Halbwertsbreite (cm^{-1})				
Frequenz				Zuordnung
	$y(xx)\bar{y}$	$y(xz)\bar{y}$	$y(zz)\bar{y}$	
676	100/10	$<1^*/-$	56/10	$V_1(A_{1g})$
483	31/10	4/10	-	$V_2(E_g)$
409	18/10	$<1/-$	-	$V_5(E_g)$
409		-	45/10	$V_5(A_{1g})$
130	5/10	11/10	$<1^*/-$	$R'(E_g)$

*) Fremdstreuung

Tab. 14: Frequenzen (cm^{-1}) und Zuordnung (Einheitszellen-
gruppe $\bar{3}m-D_{3d}$) der Raman-Banden von einkristallinem TlSbF_6 ;
Auflösung 5 cm^{-1} , Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$

rel. Intensität/Halbwertsbreite (cm^{-1})				
Frequenz				Zuordnung
	$y(xx)\bar{y}$	$y(xz)\bar{y}$	$y(zz)\bar{y}$	
648	100/5	$3/6^*$	67/5	$V_1(A_{1g})$
567	6/7	3/7	-	$V_2(E_g)$
288	13/6	4/5	-	$V_5(E_g)$
276	9/5	-	29/5	$V_5(A_{1g})$
71	4/14	2/14	$<0,1^*/-$	$R'(E_g)$
59	3/14	-	-	?

*) Fremdstreuung

2.1.3.3.2. TlSbF_6

Die Untersuchungsergebnisse an einkristallinem TlSbF_6 im Raman-Effekt für die verschiedenen Streugeometrien sind in Abb. 19 und Tab. 14 zusammengestellt. Die aktivierten Elemente des Streutensors sind die gleichen wie im Fall von BaSiF_6 . Die Symmetrietypen der beobachteten Schwingungsübergänge für die Einheitszellengruppe $\bar{3}m-D_{3d}$ sind, in den Teilspektren von oben nach unten, $A_{1g} + E_g$, E_g und A_{1g} . Die Symmetrietypen in eckigen Klammern sind für die Diskussion eines alternativen Strukturmodells (Kap. 2.1.3.3.3.) vorgesehen. Im Bereich der inneren Schwingungen von TlSbF_6 lautet somit die Zuordnung: ν_1 bei 648 cm^{-1} und die Komponente von ν_5 bei 276 cm^{-1} transformieren sich nach A_{1g} , ν_2 bei 567 cm^{-1} und die Komponente von ν_5 bei 288 cm^{-1} transformieren sich nach E_g .

Im Gitterschwingungsbereich, wo nur eine Komponente der optischen Libration auftreten darf, aber zwei Banden zu beobachten sind, kann die Bande bei 71 cm^{-1} der Libration $R'(E_g)$ zugeordnet werden. Diese Bande zeigt das für $\bar{3}m-D_{3d}$ geforderte Symmetrieverhalten, aktive Tensorelemente **c** und **d** im ersten bzw. zweiten Teilspektrum.

Die zusätzliche Bande bei 59 cm^{-1} kann aufgrund ihrer Lage einem heißen Übergang von R' entsprechen. Tieftemperaturuntersuchungen, die es grundsätzlich ermöglichen, heiße Banden als solche zu identifizieren, weil sie im Vergleich zu den Grundtönen eine starke Temperaturabhängigkeit ihrer

Intensität zeigen, lassen bei TlSbF_6 (Abb. 20a) jedoch keine diesbezügliche Aussage zu. Die Bande bei 59 cm^{-1} wandert mit tieferer Temperatur in die Bande des Grundtons R' hinein, und es kann deshalb keine definitive Aussage über die Intensitätsänderungen gemacht werden.

Das Symmetrieverhalten dieser Bande bei 59 cm^{-1} , wie es in den Einkristallspektren beobachtet werden kann, läßt zu diesem Problem nun folgende Aussage zu^{*)}. Die erwartete Symmetrie einer heißen Bande der Libration $R'(E_g)$ fordert ramanaktive Komponenten A_{1g} und E_g (siehe Anhang 4.1.). Das bedeutet, daß die heiße Bande in den Einkristallspektren für jede Streugeometrie aktiv sein sollte. Im Experiment ist zu beobachten, daß die Bande bei 59 cm^{-1} nur für $y(xx)\bar{y}$ aktiv ist. Bei den beiden anderen Streuanordnungen fehlt diese Bande. Dieses experimentelle Verhalten steht dann nicht im Widerspruch zum Erwartungsspektrum für den Fall sehr kleiner Tensorelemente **b**, **c** und **d**. Mit diesen Voraussetzungen würde das Streuverhalten der Bande bei 59 cm^{-1} also durchaus mit der Symmetrie einer heißen Bande der Libration R' unter der Einheitszellengruppe $\bar{3}m-D_{3d}$ korrelieren.

^{*)} vgl. Spektrenausschnitt, Abb. 20b

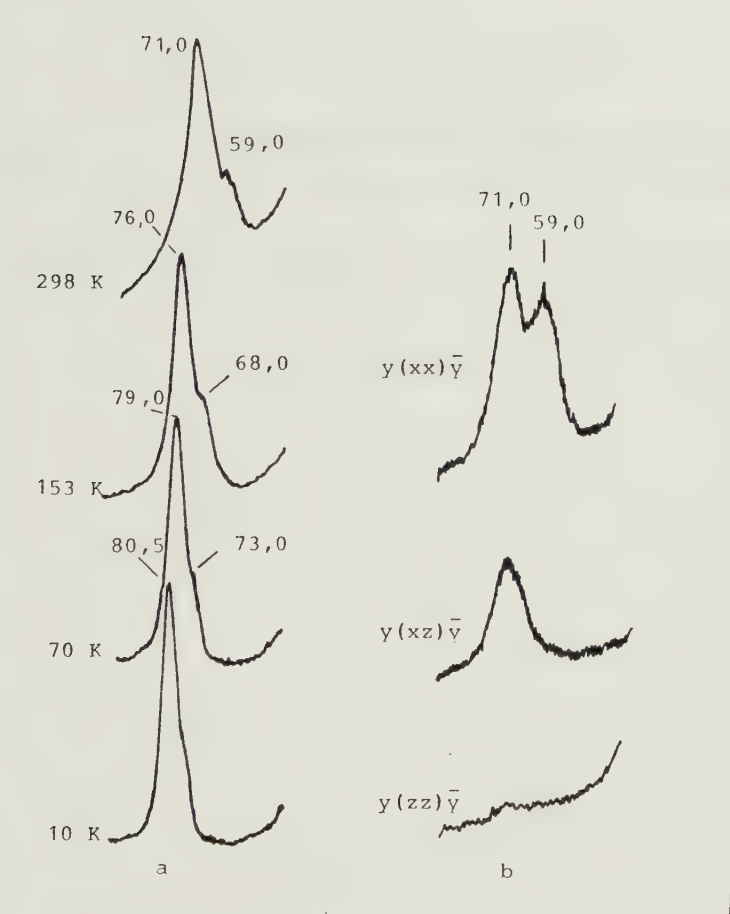


Abb. 20: Raman-Banden von TlSbF_6 im Gitterschwingungsbereich

a) Temperaturverhalten (Pulverspektrum),

b) Polarisationsverhalten;

Auflösung 5 cm^{-1} , Erregerstrahlung $\text{Ar}^+ 514,5 \text{ nm}$

2.1.3.3.3. Der KOsF_6 -Typ als alternatives Strukturmodell für TlSbF_6 und BaSnF_6

Für TlSbF_6 und für viele Hexafluorometallate, die im BaSiF_6 -Strukturtyp kristallisieren sollen, sind die Lagen der Fluor- atome nicht genau bekannt. Das röntgenographische Streuver- mögen der Fluoratome ist im Vergleich zu dem der Metallatome gering und deshalb konnten die Fluorlagen nicht exakt bestimmt werden (vgl. 2.1.1.). Es kann somit nicht ausgeschlossen wer- den, daß diese Verbindungen in Wirklichkeit im niedrigersymme- trischen KOsF_6 -Typ kristallisieren. Im folgenden soll unter- sucht werden, inwieweit die experimentellen schwingungsspektro- metrischen Befunde bei TlSbF_6 und BaSnF_6 mit einem KOsF_6 - Strukturmodell korrelieren.

Der KOsF_6 -Strukturtyp (56)

Raumgruppe	$R\bar{3}-C_{3i}^2$ (Nr. 148)*) $z = 1$
Gitterkonstanten	$a = 499.1 \text{ pm}$ $\alpha = 97.18^\circ$
Punktlagen	Os (1a) (0 0 0)
	K (1b) $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
	F (6f) $^{\frac{1}{2}}(\text{uvw}, \text{wuv})$ (vwu) mit
	$u = 0.717, v = 0.789,$
	$w = 0.103$

unterscheidet sich nur geringfügig vom BaSiF_6 -Typ. Eine leichte Drehung der anionischen Baugruppe um die trigonale Achse aus der Gleichgewichtslage in der BaSiF_6 -Struktur (Abb. 1) zerstört die Spiegelsymmetrie $m - \sigma_v$ und erniedrigt

*) International Tables (37)

die Lagesymmetrie des Hexafluoro-Anions von $\bar{3}m-D_{3d}$ auf $\bar{3}-S_6$ (Gruppe-Untergruppe-Relation für Einheitszellen und Punktlagen).

Die Einheitszellengruppenanalyse von $\Lambda[BF_6]$ Verbindungen nach der Korrelationsmethode auf der Grundlage der Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$ ist in Abb. 21 ausgeführt.

Aktivität	Punktgruppe	Lagegruppe	Einheitszellengruppe	Aktivität	
	$m\bar{3}m-O_h$	$\bar{3}-C_{3i}=S_6$	$R\bar{3}-C_{3i}^2$		
Raman	V_1	a_{1g}	a_g — A_g	V_1, V_5, R'_z	Raman
Raman	V_2	e_g	e_g — E_g	V_2, V_5, R'_{xy}	Raman
-	$R^a)$	t_{1g}			
Raman	V_5	t_{2g}			
IR	$2T^a), V_3, V_4$	t_{1u}	a_u — A_u	$V_3, V_4, V_6, T'_z, (-T'_z)^b)$	IR
-	V_6	t_{2u}	e_u — E_u	$V_3, V_4, V_6, T'_{xy}, (-T'_{xy})^b)$	IR

Abb. 21: Korrelationsdiagramm von $\Lambda[BF_6]$ -Verbindungen (Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$, $z = 1$); a) rotatorische bzw. translatorische Freiheitsgrade; b) akustische Schwingungen

Ein auffälliges Merkmal des Erwartungsspektrums der ramanaktiven Schwingungen ist, daß die optische Libration R' mit zwei Komponenten aktiv wird, die sich nach A_g und E_g transformieren.

Die Struktur des Polarisierbarkeitstensors unter der Symmetrie $\bar{3}-S_6$ (Tab. 15) fordert für die Streugeometrie $y(xx)\bar{y}$ Aktivität

Tab. 15: Raman-Tensor unter Symmetrie $\bar{3}-S_6$ (96)

$$A_g: \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \quad E_g: \begin{bmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{bmatrix} \quad E_g: \begin{bmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{bmatrix}$$

beider Komponenten A_g und E_g , für $y(xz)\bar{y}$ nur Aktivität von E_g . Bei $y(zz)\bar{y}$ sollte nur die A_g -Komponente und zwar über das Tensorelement **b** aktiv werden. Dieses Element **b** als Folge einer Änderung der Polarisierbarkeit bei der Drehschwingung der anionischen Baugruppe um die $\bar{3}-S_6$ -Achse in Richtung dieser Achse (Abb. 22) ist jedoch relativ zum Element **a** - Streugeometrie $y(xx)\bar{y}$ - sehr klein: Die Drehschwingung der Symmetrie A_g verändert im wesentlichen nur Koordinaten (x,y) der Ebene senkrecht zur Drehachse, die Änderung in Richtung der Drehachse (z) ist näherungsweise gleich Null.

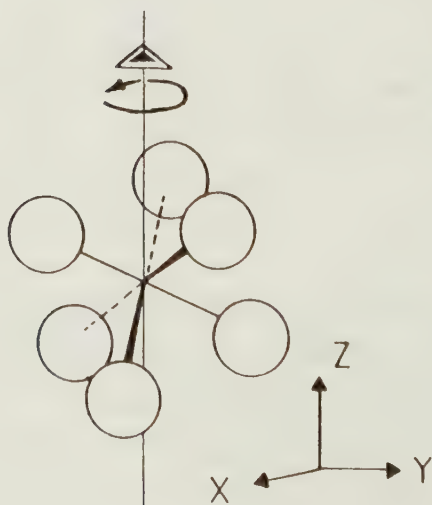


Abb. 22: Libration (A_g -Symmetrie) einer oktaedrischen Baugruppe;
 $\bar{3}-S_6$ -Punktlage im Kristall;
 $\bar{3}-S_6$ -Achse $\parallel$ krist. c bzw.
 $\parallel$ kart. z

Die Einkristallspektren von TlSbF_6 im Raman-Effekt (Abb. 19) zeigen genau dieses Verhalten, zwei Komponenten - A_g und E_g - im ersten Teilspektrum, eine Komponente - E_g - im zweiten Teilspektrum und die wegen zu geringer Intensität fehlende Komponente A_g im dritten Teilspektrum.

Auch die ramanaktiven inneren Schwingungen des SbF_6^- -Anions auf $\bar{3}-S_6$ -Lagen lassen sich auf dieser Basis zuordnen; erwartungsgemäß sind im dritten Teilspektrum ausschließlich $V_1(A_g)$ und die Komponente von $V_5(A_g)$, im zweiten Teilspektrum $V_2(E_g)$ und $V_5(E_g)$ zu beobachten.

Das Erwartungsspektrum der IR-aktiven Schwingungen ändert sich durch die Symmetrierniedrigung nach Einheitszellengruppe $\bar{3}-S_6$ dahingehend, daß nicht nur V_3 , V_4 und T' , sondern auch V_6 in Komponenten A_u und E_u aufspalten sollte. Die relativ große Halbwertsbreite der experimentell beobachtbaren Absorption V_6 verdeckt die Feinstruktur wie im Fall von V_3 , V_4 und T' . Bei Hexafluorometallaten, die nachweislich im KOSF_6 -Typ kristallisieren, konnten vergleichbare Beobachtungen gemacht werden (14,15).

Im Zusammenhang mit der Spektren-Struktur-Diskussion am TlSbF_6 auf der Grundlage des KOSF_6 -Strukturtyps sollen weiterhin die spektrometrischen Besonderheiten bei BaSnF_6 betrachtet werden.

Die optisch aktive Libration des SnF_6^{2-} -Anions sollte unter $\bar{3}m-D_{3d}$ mit einer Komponente aktiv werden. Im Ramanspektrum des polykristallinen Materials sind jedoch unterhalb 150 cm^{-1} zwei Banden (135.5 cm^{-1} und 81.0 cm^{-1}) zu beobachten. Die

zusätzliche Bande bei 81.0 cm^{-1} kann prinzipiell einem Zweiphononenprozeß $V_6(E_u) - T'(E_u)$ zugeordnet werden (Grundtöne bei 200 cm^{-1} und 113 cm^{-1}) und sollte sich über die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten identifizieren lassen.

Soweit bei den Intensitätsänderungen der Raman-Banden der Einfluß der Temperatur berücksichtigt wird, gelten folgende quantitativen Beziehungen (57,58): Phononen gehorchen der BOSE-EINSTEIN-Statistik. Die mittlere Population $\bar{n}$ der Phononen in einer Gitterschwingung der Wellenzahl $\bar{V} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ bei der absoluten Temperatur $T \text{ (K)}$ ist (59)

$$\bar{n} = [\exp(1.438 \bar{V}/T) - 1]^{-1}.$$

Die quantenmechanische Behandlung der Wechselwirkung von Strahlung mit den Oszillatoren im Kristall liefert Terme für die Übergangswahrscheinlichkeiten von Ein- und Zweiphononenprozessen:

Im Raman-Effekt (STOKES-Bereich) ist die Übergangswahrscheinlichkeit eines Einphononenprozesses ($\vec{k}_a = 0$) und damit die Intensität proportional $\bar{n}+1$, eines Zweiphononenprozesses ($\vec{k}_a - \vec{k}_b = 0$) proportional $\bar{n}_a \bar{n}_b + \bar{n}_b$. Die Temperaturabhängigkeit einer ramanaktiven Fundamentalschwingung ergibt sich demnach als proportional zu

$$[\exp(1.438 \bar{V}_a/T) - 1]^{-1} + 1,$$

die Temperaturabhängigkeit der Differenzbande zu

$$[\exp(1.438(\bar{V}_a + \bar{V}_b)/T) - \exp(1.438 \bar{V}_a/T) - \exp(1.438 \bar{V}_b/T) + 1]^{-1} + \\ + [\exp(1.438 \bar{V}_b/T) - 1]^{-1}.$$

Folglich bleibt beim Abkühlen auf Temperaturen um 10 K die Intensität einer Fundamentalschwingung endlich, für einen Zweiphononenprozeß sollte sie auf Null zurückgehen (Abb. 23).

Die Spektrenausschnitte von Abb. 24 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Raman-Banden von BaSnF_6 im relevanten Gitterschwingungsbereich.

In Tab. 16 sind die theoretischen und experimentellen Werte der relativen integralen Intensitäten aller Raman-Banden von BaSnF_6 beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 10 K gegenübergestellt. Es resultieren geringe Abweichungen der theoretischen von den experimentellen Intensitätsänderungen, die sich dadurch ergeben, daß in der Näherung für die Temperaturabhängigkeit anharmonische Effekte vernachlässigt werden.

Mit einer relativen Änderung der Intensität von 50% zeigt die Bande bei 81.0 somit deutlich das Verhalten eines Einphononenprozesses.

Wie im Fall von TlSbF_6 wird bei BaSnF_6 eine zweite Fundamentalschwingung im Gitterschwingungsbereich dann plausibel, wenn die Hexafluorostannat-Anionen $\bar{3}\text{-S}_6$ -Punktlagen besetzen. Die vollständige Zuordnungsmöglichkeit der Schwingungsbanden von BaSnF_6 und TlSbF_6 (Tab. 17) spricht bei diesen Verbindungen für die niedrigere Symmetrie des KOsF_6 -Strukturtyps.

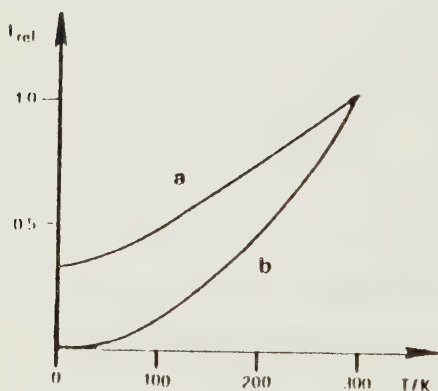


Abb. 23: Theoretische Abhängigkeit der rel. Intensitäten einer Raman-Bande (STOKES-Bereich) bei 81 cm^{-1} von der Temperatur; a) Grundton, b) Differenzton

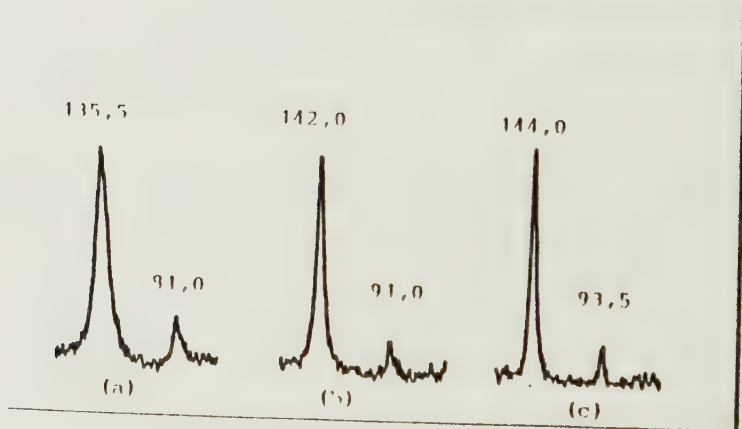


Abb. 24: Raman-Banden von BaSnF_6 im Gitterschwingungsbereich bei a) 298 K, b) 120 K und c) 10 K; Auflösung 2 cm^{-1} , $\lambda_{\text{ex}}^+ 514,5 \text{ nm}$

Tab. 16: rel. Intensitäten $I_r = I_1/I_2$ für $T_1 = 10$ K und $T_2 = 300$ K der Raman-Banden von BaSnF_6 ; theor. Werte für Einphononenprozeß

	V_1	V_2	V_5	R'_1	R'_2
Frequenzen/ cm^{-1}	596.0	487.0	272.7	135.5	81.0
I_r (theor.)	0.94	0.90	0.73	0.48	0.32
I_r (exp.)	0.76	0.61	0.62	0.47	0.49

Tab. 17: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von TlSbF_6 und BaSnF_6 und Zuordnung für Einheitszellengruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$

TlSbF_6	BaSnF_6	Zuordnung
648	596	$V_1 (A_g)$
567	487	$V_2 (E_g)$
649	560	$V_3 (A_u)$
		$V_3 (E_u)$
272	280	$V_4 (A_u)$
	241	$V_4 (E_u)$
288	279	$V_5 (E_g)$
276	260	$V_5 (A_g)$
183	200	$V_6 (A_u)$
		$V_6 (E_u)$
71	135	$R' (E_g)$
59	81	$R' (A_g)$
52	113	$T' (E_u)$
		$T' (A_u)$

2.2. Innere Schwingungen von Hexafluoro-Anionen auf Punktlagen $\bar{3}m-D_{3d}$; Anwendung der WILSONschen FG-Matrix-Methode

Das Korrelationsdiagramm für den $BaSiF_6$ -Strukturtyp zeigte (Abb. 2), daß die ursprünglich dreifach entarteten inneren Schwingungen der Hexafluoro-Anionen MF_6^{n-} jeweils in zwei Komponenten aufspalten.

Über die Größe und Richtung der Aufspaltung als Folge der von $m3m-O_h$ nach $\bar{3}m-D_{3d}$ erniedrigten Lagesymmetrie der oktaedrischen Baugruppen läßt die gruppentheoretische Analyse jedoch keine Aussagen zu. Um diese Effekte abzuschätzen, sollten die Eigenschwingungen der Anionen berechnet werden.

Die numerische Behandlung der Eigenschwingung von Massensystemen erfolgt durch Lösen des inversen Eigenwertproblems, in der Matrix-Schreibweise von WILSON (60)

$$|G \cdot F - \Lambda \cdot E| = 0 \quad (I)$$

In dieser Gleichung sind **G** und **F** Matrizen für die kinetische bzw. potentielle Energie des Massensystems, **Λ** ist eine Diagonalmatrix, die die frequenzbestimmenden Eigenwerte enthält. **E** ist die Einheitsmatrix.

Im Rahmen einer Näherung, die bei tetraedrischen Komplexionen gute Ergebnisse zeigte (61), können die Kristallfeldeffekte bei den inneren Schwingungen der MF_6 -Anionen auf $\bar{3}m-D_{3d}$ -Lagen durch eine entsprechende Variation der für $m3m-O_h$ -Symmetrie geltenden **G**-Matrix berücksichtigt werden. Für diese Näherung

wird die Eigenwertgleichung (I) wie folgt modifiziert:

$$| \mathbf{G} (D_{3d}) \cdot \mathbf{F} (O_h) - \mathbf{A} \mathbf{E} | = 0 \quad (II)$$

Die Gleichung (II) drückt aus, daß der Satz Kraftkonstanten einer Potentialfunktion des ungestörten Oktaeders (Symmetrie $m3m-O_h$) aus der Lösung des inversen Eigenwertproblems nach Gleichung (I) für das verzerrte Oktaeder (Symmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$) beibehalten wird. Die Geometrie des Oktaeders wird dahingehend verändert, daß die MF_6 -Baugruppe bei gleichbleibendem Bindungsabstand längs einer dreizähligen Achse gestreckt oder gestaucht wird (Abb. 25).

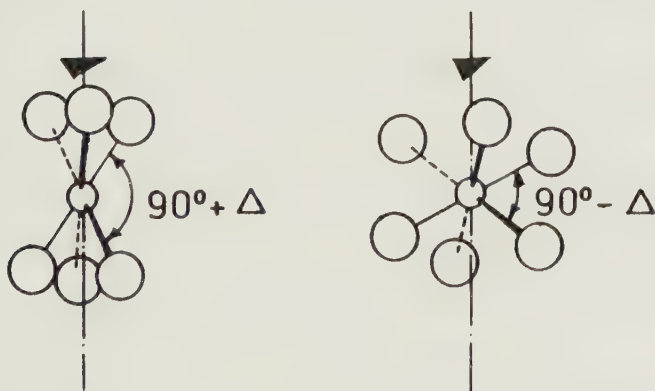


Abb. 25: Trigonal verzerrte oktaedrische Baugruppe;
Verzerrungsparameter Δ

Die Lösung des Eigenwertproblems (II) liefert die Schwingungsfrequenzen als Funktion der Verzerrung.

2.2.1. Kraftfelder

Um abzuklären, inwieweit die Wahl der Potentialfunktion einen Einfluß auf die Näherung nach Gleichung (II) hat, wurden den Berechnungen zwei verschiedene Kraftfelder zugrunde gelegt (62, 63) - ein allgemeines Valenzkraftfeld (GVFF) und das einfache UREY-BRADLEY-Kraftfeld (UBFF).

Die algebraischen Ausdrücke dieser Potentialansätze für eine oktaedrische Baugruppe mit Punktsymmetrie $m\bar{3}m-O_h$ auf der Basis von inneren Koordinaten (s. Abb. 26) lauten für das GVFF

$$\begin{aligned}
 2 V = & \overset{6 \text{ Terme}}{f_r \sum_i (\Delta r_i)^2} + \overset{12 \text{ Terme}}{2 f_{rr} \sum_{ij} (\Delta r_i) (\Delta r_j)} + \\
 & \overset{3 \text{ Terme}}{2 f_{rr'} \sum_{ij} (\Delta r_i) (\Delta r_j)} + \overset{12 \text{ Terme}}{r_o^2 f_{\alpha} \sum_{ij} (\Delta \alpha_{ij})^2} + \\
 & \overset{12 \text{ Terme}}{2 r_o^2 f_{\alpha\alpha} \sum_{ijjk} (\Delta \alpha_{ij}) (\Delta \alpha_{jk})} + \overset{24 \text{ Terme}}{2 r_o^2 f_{\alpha\alpha'} \sum_{ijjk} (\Delta \alpha_{ij}) (\Delta \alpha_{jk})} \\
 & \overset{24 \text{ Terme}}{+ 2 r_o f_{ra} \sum_{iij} (\Delta r_i) (\Delta \alpha_{ij})}
 \end{aligned}$$

für das UBFF

$$\begin{aligned}
 2 V = & \overset{6 \text{ Terme}}{K \sum_i (\Delta r_i)^2} + \overset{12 \text{ Terme}}{r_o^2 H \sum_{ij} (\Delta \alpha_{ij})^2} + \\
 & \overset{12 \text{ Terme}}{+ \sum_{ij} [2 F'_{ij} (q_{ij})_o \Delta q_{ij} + F_{ij} (\Delta q_{ij})^2]}.
 \end{aligned}$$

Die Bedeutung der Summationssymbole findet sich im Anhang 4.2.

Das GVFF enthält die Valenzkraftkonstante f_r und die Deformationskraftkonstante f_α . f_{rr} und $f_{rr'}$ berücksichtigen die Wechselwirkung zweier Bindungen unter 90° bzw. 180° . $f_{\alpha\alpha}$ steht für die Wechselwirkung zweier benachbarter Winkel, die in einer Ebene liegen, bei $f_{\alpha\alpha'}$ stehen die benachbarten Winkel senkrecht aufeinander. $f_{r\alpha}$ entspricht der Wechselwirkung einer Bindung mit dem anliegenden Winkel. Die Wechselwirkungen einer Bindung mit einem Winkel und zweier Winkel untereinander, die nicht eine gemeinsame Bindung teilen, werden gleich Null gesetzt. Durch weiteres Gleichsetzen von $f_{\alpha\alpha'}$ mit $f_{\alpha\alpha}$ und $f_{rr'}$ mit $4/3 f_{rr}$ werden diese sieben Kraftkonstanten schließlich auf fünf reduziert (64). Δr_i und $\Delta \alpha_{ij}$ sind die Änderungen der sechs Bindungsabstände und der zwölf Bindungswinkel.

Der Ansatz des UBFF enthält die Kraftkonstanten K, H, F und F' . K ist die Valenzkraftkonstante, H die Deformationskraftkonstante, F und F' sind die Kraftkonstanten der Wechselwirkung zwischen nicht gebundenen Atomen im Abstand q_{ij} . Die Parameter r_0 , α_0 und q_0 sind Gleichgewichtswerte.

Bei einer trigonal verzerzten Baugruppe sind die zwölf Bindungswinkel α_{ij} und die zwölf Abstände q_{ij} (s. Abb. 26) untereinander nicht mehr äquivalent und folglich würde sich die zur Charakterisierung der Potentialfunktionen notwendige Zahl der Kraftkonstanten erhöhen. Die verwendete Näherung nach Gleichung (II) geht davon aus, daß durch eine geringe Ver-

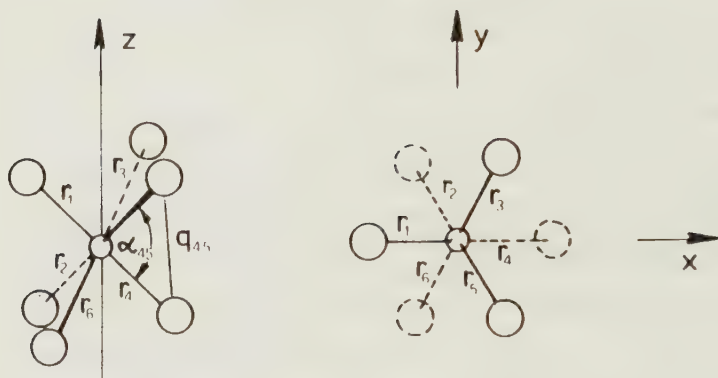


Abb. 26: Benennung von inneren Koordinaten

zerrung des Oktaeders diese Störung im Kraftfeld vernachlässigbar ist: das GVFF und das UBFF der trigonal verzerrten Baugruppe enthält dieselben fünf bzw. vier Kraftkonstanten des ungestörten Oktaeders.

Die Kraftkonstantensätze des ungestörten Problems wurden nicht eigens berechnet. Es stehen Literaturwerte für eine Vielzahl von Hexafluoro-Anionen zur Verfügung. Die ausgewählten Daten in Tab. 18 sind der Übersichtsarbeit von LABONVILLE et al. (63) entnommen.

Tab. 18: Kraftkonstanten von MF_6^- -Anionen; Angaben in N cm^{-1}

	f_r	f_{rr}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$	$f_{r\alpha}$
	K	F	H	F'	
SiF_6^{2-}	2,77	0,38	0,56	0,06	0,18
	2,06	0,67	0,11	-0,05	
GeF_6^{2-}	2,53	0,35	0,40	0,06	-0,03
	2,10	0,51	0,04	-0,07	
SnF_6^{2-}	2,62	0,23	0,27	0,06	-0,05
	2,42	0,28	0,03	-0,06	

2.2.2. Berechnung der Eigenfrequenzen als Funktion der geometrischen Verzerrung

Die Abfolge bei der Lösung des Eigenwertproblems (II) ist (41,43,65)

- a) Wahl der inneren Koordinaten,
- b) Konstruktion eines Satzes orthonormierter Koordinaten mit Symmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$ und Bildung der Koeffizientenmatrix $\mathbf{U}$ für die Koordinatentransformation,
- c) Entwicklung der Kraftkonstantenmatrix $\mathbf{f}$,
- d) Bildung der $\mathbf{F}$ -Matrix mit Hilfe der orthogonalen Transformation $\mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}'$ ($\mathbf{U}'$ ist die Transponierte von $\mathbf{U}$),
- e) Bildung der $\mathbf{G}$ -Matrix mit Hilfe des WILSON-DECIUS-Formalismus,

f) Berechnung der Eigenwerte von $G \cdot F$.

Im folgenden sollen zu den einzelnen Punkten noch einige Hinweise gegeben werden:

ad a): Die inneren Koordinaten r_i , α_{ij} , q_{ij} zeigt Abb. 26.

In der trigonal verzerrten Baugruppe sind Bindungswinkel α_{ij} und Abstände q_{ij} zwischen nicht gebundenen Atomen für $i+j=2n$ bzw. $i+j=2n+1$ (n = ganze Zahl) jeweils untereinander äquivalent.

ad b): Die Symmetriekoordinaten werden durch Linearkombination infinitesimaler Inkremente der inneren Koordinaten erhalten (66).

Von den 18 resultierenden Symmetriekoordinaten sind noch drei redundant. Die Symmetrie dieser redundanten Koordinaten ist dadurch zu bestimmen, daß man die irreduziblen Darstellungen für die Normalschwingungen auf Basis von kartesischen Koordinaten, die redundanzfrei sind, mit den irreduziblen Darstellungen auf Basis von Symmetriekoordinaten vergleicht. Für die Punktgruppe $\bar{3}m-D_{3d}$ transformieren sich die 18 inneren Koordinaten nach

$$\Gamma_r(D_{3d}) = 3 A_{1g} + 3 E_g + A_{1u} + 2 A_{2u} + 3 E_u.$$

Die kartesischen Koordinaten transformieren sich nach

$$\Gamma_x(D_{3d}) = 2 A_{1g} + 2 E_g + A_{1u} + 2 A_{2u} + 3 E_u.$$

Die redundanten Symmetriekoordinaten sind also vom Typ

A_{1g} und E_g .

Die Konstruktion eines Satzes von Symmetriekoordinaten erfolgt mit Hilfe des Projektionsoperator-Formalismus (67, 68). Ein passender Satz *) - für entartete Schwingungen ist nur eine Symmetriekoordinate angegeben - ergibt sich zu:

$$s_1(\Lambda_{1g}) = (1/\sqrt{6})(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6);$$

$$s_2(\Lambda_{1g}) = (1/\sqrt{12})(\alpha_{13} + \alpha_{35} + \alpha_{51} + \alpha_{24} + \alpha_{46} + \alpha_{62} - \\ - \alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{34} - \alpha_{45} - \alpha_{56} - \alpha_{61});$$

$$s_3(E_g) = (1/\sqrt{12})(r_1 - 2r_2 + r_3 + r_4 - 2r_5 + r_6);$$

$$s_4(E_g) = (1/\sqrt{24})(\alpha_{12} + \alpha_{23} - 2\alpha_{34} + \alpha_{45} + \alpha_{56} - 2\alpha_{61} + \\ + 2\alpha_{13} - \alpha_{35} - \alpha_{51} - \alpha_{24} + 2\alpha_{46} - \alpha_{62});$$

$$s_5(\Lambda_{1u}) = (1/\sqrt{6})(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{34} - \alpha_{45} + \alpha_{56} - \alpha_{61});$$

$$s_6(\Lambda_{2u}) = (1/\sqrt{6})(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6);$$

$$s_7(\Lambda_{2u}) = (1/\sqrt{6})(\alpha_{13} + \alpha_{35} + \alpha_{51} - \alpha_{24} - \alpha_{46} - \alpha_{62});$$

$$s_8(E_u) = (1/\sqrt{12})(r_1 + 2r_2 + r_3 - r_4 - 2r_5 - r_6);$$

$$s_9(E_u) = (1/\sqrt{12})(2\alpha_{13} - \alpha_{35} - \alpha_{51} + \alpha_{24} - 2\alpha_{46} + \alpha_{62});$$

$$s_{10}(E_u) = (1/\sqrt{4})(\alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{45} - \alpha_{56}).$$

Die redundanten Symmetriekoordinaten sind:

$$s(\Lambda_{1g}) = (1/\sqrt{12})(\alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{34} + \alpha_{45} + \alpha_{56} + \alpha_{61} + \\ + \alpha_{13} + \alpha_{35} + \alpha_{51} + \alpha_{24} + \alpha_{46} + \alpha_{62});$$

*) Zur Vereinfachung stehen r_i bzw. α_{ij} für Δr_i bzw. $\Delta \alpha_{ij}$.

$$s(E_g) = (1/\sqrt{24}) (\alpha_{12} + \alpha_{23} - 2\alpha_{34} + \alpha_{45} + \alpha_{56} - 2\alpha_{61} - \\ - 2\alpha_{13} + \alpha_{35} + \alpha_{51} + \alpha_{24} - 2\alpha_{46} + \alpha_{62}).$$

ad c): Die **f**-Matrizen der potentiellen Energie werden für die Symmetrie $m3m-O_h$ auf der Basis der inneren Koordinaten r_i und α_{ij} entwickelt (Anhang 4.3.).

Für das UBFF resultiert nach dieser Entwicklung (69,70) eine Abhängigkeit vom Parameter Δ (Abb. 25, S.63), die aber nur formaler Natur ist. Sie kommt dadurch zustande, daß die q_{ij} durch r_i , r_j und α_{ij} ausgedrückt werden ($q_{ij} = r_i^2 + r_j^2 - r_i r_j \cos \alpha_{ij}$).

ad d)-f): Die Elemente der symmetrisierten **F**-Matrix ($\bar{3}m-D_{3d}$ -Symmetrie) für das GVFF sind in Tab. 19 zusammengestellt.

Entsprechende Elemente für das UBFF und die **G**-Matrix-Elemente (Struktur der **G**-Matrix im Anhang 4.3.) wurden nicht explizit entwickelt. Wegen der Winkelabhängigkeit werden diese Ausdrücke sehr unübersichtlich. Sie wurden numerisch von einem FORTRAN-Programm generiert, das zu diesem Zweck für die EDV-Anlage der CD 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg geschrieben wurde.

Das Programm berechnete auch die Eigenwerte von **G·F** für unterschiedliche trigonale Verzerrungen der Hexafluoro-Anionen.

Das Flußdiagramm und das FORTRAN-Programm finden sich im Anhang 4.4. Zur Symmetrisierung und Diagonalisierung der Produktmatrix **G·F** wurden Algorithmen verwendet, wie sie ausführlich bei GANS (71) beschrieben werden.

Tab. 19: **F**-Matrix (GVFF) einer verzerrt oktaedrischen Baugruppe mit Punktsymmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$

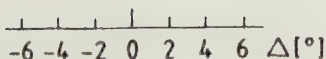
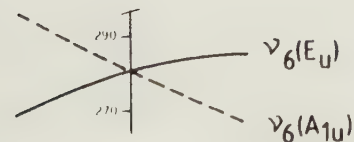
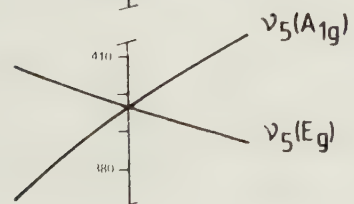
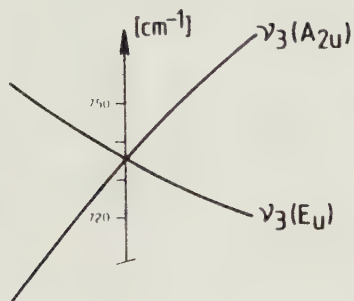
Schwingungsrassen	F-Elemente im GVFF	
A_{1g}	F_{11}	$= f_r + 5,33 f_{rr}$
	F_{22}	$= r_o^2 (f_\alpha - 2 f_{\alpha\alpha})$
E_g	F_{33}	$= f_r - 0,67 f_{rr}$
	F_{44}	$= r_o^2 (f_\alpha - 2 f_{\alpha\alpha})$
A_{1u}	F_{55}	$= r_o^2 (f_\alpha - 2 f_{\alpha\alpha})$
A_{2u}	F_{66}	$= f_r - 1,33 f_{rr}$
	F_{77}	$= r_o^2 (f_\alpha + 2 f_{\alpha\alpha})$
	F_{67}	$= 2 r_o f_{r\alpha}$
E_u	F_{88}	$= f_r - 1,33 f_{rr}$
	F_{99}	$= r_o^2 (f_\alpha - f_{\alpha\alpha})$
	F_{1010}	$= r_o^2 (f_\alpha + f_{\alpha\alpha})$
	F_{89}	$= r_o f_{r\alpha}$
	F_{810}	$= r_o \sqrt{3} f_{r\alpha}$
	F_{910}	$= r_o^2 \sqrt{3} f_{\alpha\alpha}$

Die Ergebnisse der Näherungsrechnung, welche die funktionelle Abhängigkeit der Eigenfrequenzen ν_3 , ν_4 , ν_5 und ν_6 der MF_6 -Anionen ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) von der trigonalen Verzerrung zeigen, sind graphisch in Abb. 27 a-c zusammengestellt. Das Maß für die Verzerrung der Anionen bei Symmetrierniedrigung von $m3m-O_h$ nach $\bar{3}m-D_{3d}$ ist die positive oder negative Abweichung der Bindungswinkel α_{ij} ($i+j=2n+1$) von 90° , die durch Δ ausgedrückt wird (vgl. Abb. 25, S.63 und Abb. 26, S. 66). Für positive Werte des Verzerrungsparameters Δ sind die oktaedrischen Baugruppen trigonal gestreckt, für negative Werte gestaucht. Δ wird um $\pm 6^\circ$ in Schritten von 2° variiert.

Die Graphen von Abb. 27 lassen erkennen, daß die Richtung der Aufspaltung der dreifach entarteten Eigenschwingungen in zwei Komponenten nur von der Art der Verzerrung abhängt. Bei einer trigonalen Streckung der oktaedrischen Baugruppen besitzen die nichtentarteten Komponenten von ν_3 , ν_4 und ν_5 eine höhere Frequenz als die zweifach entarteten Komponenten. Für ν_6 liegt die entartete aktivierte Komponente bei höherer Frequenz als die nichtentartete. Im gestauchten Oktaeder sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Diesen qualitativen Befund weisen einheitlich alle untersuchten Anionen auf, unabhängig vom gewählten Kraftfeld.

Hinsichtlich der Größe der Aufspaltung zeigt sich, daß die Anionenschwingungen verschieden stark durch die Verzerrung beeinflusst werden. Für die Anionen im GVFF resultieren einige Regelmäßigkeiten: die verschiedenen Schwingungen eines Anions

SiF₆-Anion (GVFF)



SiF₆-Anion (UBFF)

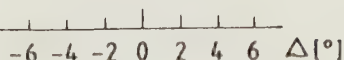
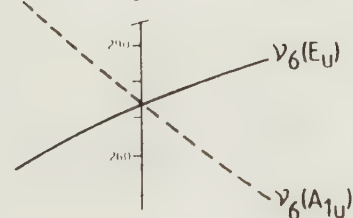
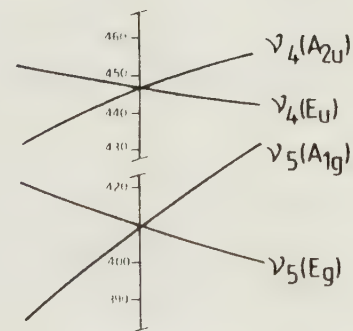
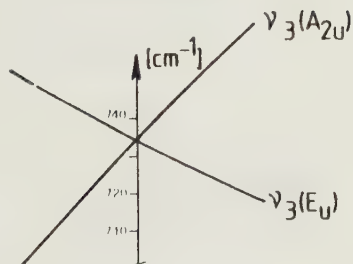
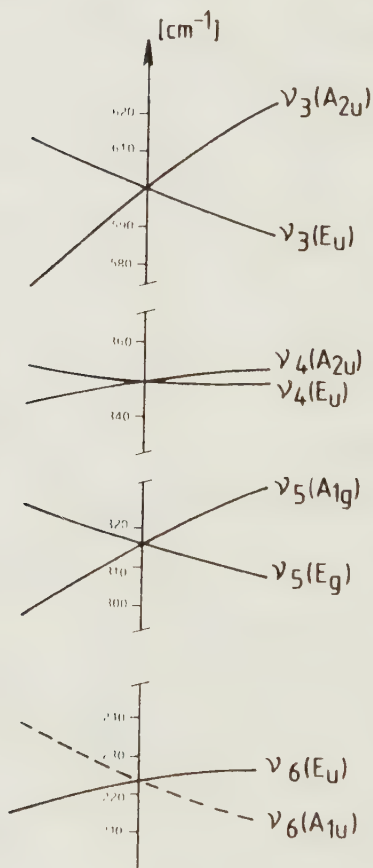


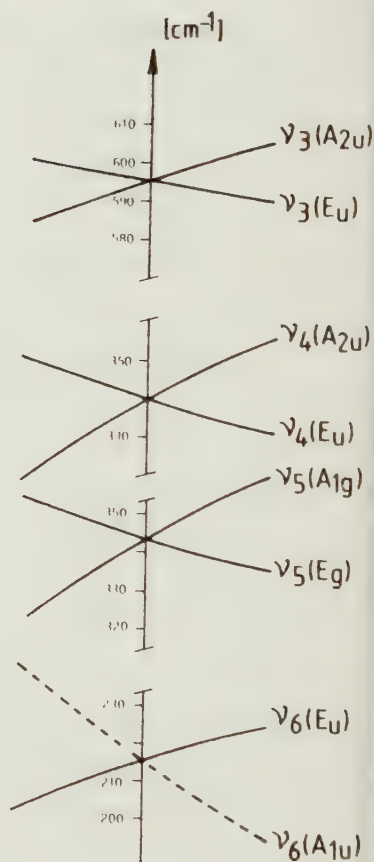
Abb. 27a: Frequenzgang der unter O_h-Symmetrie dreifach entarteten Schwingungen eines SiF₆-Anions als Funktion einer trigonalen Verzerrung; trigonale Streckung für Δ > 0, Stauchung für Δ < 0.

GeF₆-Anion (GVFF)



-6 -4 -2 0 2 4 6 Δ [°]

GeF₆-Anion (UBFF)



-6 -4 -2 0 2 4 6 Δ [°]

Abb. 27b: Frequenzgang der unter O_h -Symmetrie dreifach entartete Schwingungen eines GeF₆⁻-Anions als Funktion einer trigonalen Verzerrung; trigonale Streckung für $\Delta > 0$, Stauchung für $\Delta < 0$.

SnF₆-Anion (GVFF)

SnF₆-Anion (UBFF)

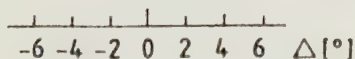
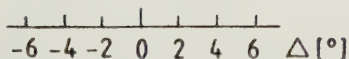
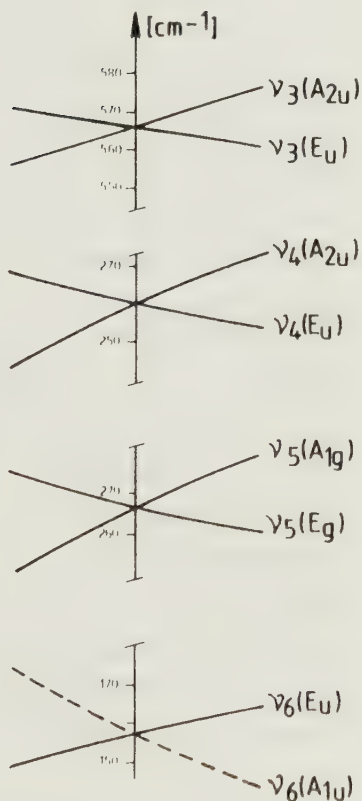
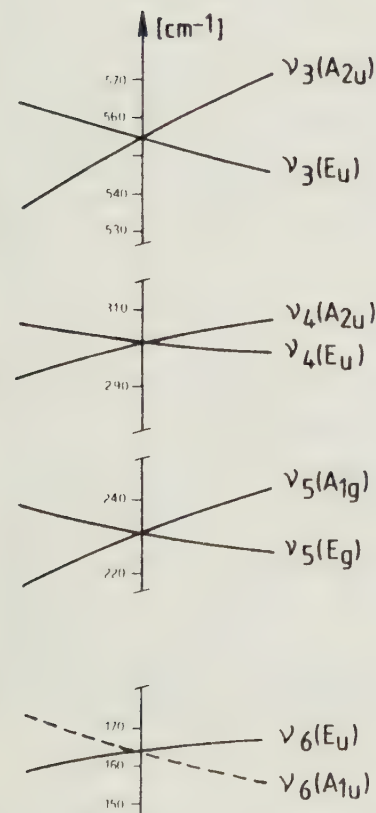


Abb. 27c: Frequenzgang der unter O_h -Symmetrie dreifach entarteten Schwingungen eines SnF₆⁻-Anions als Funktion einer trigonalen Verzerrung; trigonale Streckung für $\Delta > 0$, Stauchung für $\Delta < 0$.

zeigen einheitlich eine sehr geringe Tendenz zur Aufspaltung bei V_4 im Gegensatz zu V_3 und V_5 ; die Aufspaltung bei V_3 ist jeweils stärker als bei V_5 ; vom SiF_6^{2-} über GeF_6^{2-} zu SnF_6^{2-} spalten V_3 und V_5 immer weniger auf, während die Aufspaltung bei V_4 zunimmt. Mit dem Wechsel des Kraftfeldes sind graduelle Veränderungen bei der Größe der Aufspaltung verbunden. Die Anionen im UBFF zeigen beispielsweise bei V_4 eine relativ stärkere Aufspaltung mit zunehmender Verzerrung als im GVFF. Einheitliche Tendenzen in der Aufspaltung, wie sie im GVFF beobachtet werden, sind nicht zu erkennen.

Inwieweit sind nun Aussagen über die Anionenverzerrung in den kristallinen Hexafluorometallaten möglich?

Wenn sich die Ergebnisse der Modellrechnung mit den schwingungsspektrometrischen Befunden korrelieren lassen, sollte man erwarten, daß die Aufspaltung der ursprünglich dreifach entarteten Anionenschwingungen in zwei Komponenten Rückschlüsse auf die Art und das Ausmaß der Anionenverzerrung zuläßt. Diese Erwartungen werden nicht erfüllt; die Korrelation führt zu widersprüchlichen Aussagen.

Bei BaSiF_6 zeigte die experimentelle Charakterisierung der Komponenten von V_3 und V_4 (vgl. Abb. 15), daß jeweils die höherfrequente Komponente die Symmetrie A_{2u} , die niederfrequente Komponente die Symmetrie E_u besitzt. Exakt diese Verhältnisse reproduziert zwar der theoretische Ansatz (Abb. 27a, SiF_6^{2-} im GVFF und UBFF) für ein trigonal gestrecktes SiF_6 -Anion.

Eine Streckung des Anions postulierten übrigens HOARD und VINCENT (30) als Folge der Kristallsymmetrie. Der Versuch, die Größe der Aufspaltung von V_3 und V_4 (Tab. 20) mit einem definierten Verzerrungswinkel zu korrelieren, führt aber andererseits zu miteinander unvereinbaren Ergebnissen: bei V_3 sollte für eine gefundene Aufspaltung von 16 cm^{-1} eine Verzerrung von etwa 2° resultieren; bei V_4 kann die experimentell beobachtbare Aufspaltung von 36 cm^{-1} weder im GVFF- noch im UBFF-Ansatz mit einer sinnvollen Verzerrung wiedergegeben werden.

Tab. 20: exp. Aufspaltung (cm^{-1}) der Anionenschwingungen V_3 , V_4 und V_5 bei Raumtemperatur

	BaSiF ₆	BaGeF ₆	BaSnF ₆
ΔV_3	16 *)	- **)	- **)
ΔV_4	36	24	39
ΔV_5	0	0	19

*) aus Einkristallspektren

**) Aufspaltung durch große Halbwertsbreite verdeckt

Im völligen Widerspruch zur Streckung des SiF_6 -Anions steht schließlich die fehlende experimentelle Aufspaltung der ramanaktiven Schwingung V_5 (Abb. 17); dieser Befund würde vielmehr für das Vorliegen einer unverzerrten oktaedrischen Baugruppe sprechen.

Für das GeF_6^- und das SnF_6^- -Anion sind wegen der fehlenden Einkristalldaten nur diesbezüglich Vergleiche der Größe der Aufspaltung möglich. Die unbefriedigende Korrelation bei V_4 und V_5 ist offensichtlich.

Abschließend bleibt zu bemerken, daß zur adäquaten Beschreibung des Schwingungsverhaltens von Hexafluoro-Anionen in komplexen Hexafluorometallaten (Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$) die alleinige Berücksichtigung einer geometrischen Verzerrung der Anionen nicht ausreichend ist. Eine mögliche Verbesserung im heuristischen Ansatz für das Schwingungsmodell der Fluoro-Anionen auf Punktlagen $\bar{3}m-D_{3d}$ könnte darin bestehen, daß man die Matrix der potentiellen Energie $F(O_h)$ durch die symmetrieadaptierte Matrix $F(D_{3d})$ ersetzt (vgl. Gleichung II, S.63). Wahrscheinlich ist aber eine Schwingungsanalyse im Rahmen einer vollständigen Normalkoordinatenanalyse der rhomboedrischen Einheitszelle der Hexafluorometallate angezeigt. Inzwischen vorliegende Druckexperimente und Matrixuntersuchungen ((42) bzw. Kap. 2.3.) liefern Hinweise dafür, daß selbst in komplexen Hexafluorometallaten mit nahezu isolierten anionischen Baugruppen das Schwingungsverhalten der Fluoro-Anionen nicht unwesentlich durch Wechselwirkungen mit den umgebenden Gitterbausteinen und durch Kopplungseffekte der inneren mit den äußeren Schwingungen bestimmt wird. So zeigten die Untersuchungen von Schwingungsspektren komplexer Hexafluorometallate bei erhöhtem Druck eine Ankopplung der Anionenlibration an V_5 . Daß die Gitterumgebung einen erheblichen Einfluß auf

das Schwingungsverhalten des Fluoro-Anions ausübt, wird indirekt sichtbar nach Einbau des Anions in ein geeignetes Wirtsgitter, wo keine Schwingungswechselwirkung mit der Gitterumgebung möglich ist. Nach der Isolation von SiF_6^- -Anionen in einer BaGeF_6 -Matrix, beispielsweise zeigt das isolierte Anion eine deutliche Aufspaltung von V_5 - das SiF_6^- -Anion im BaSiF_6 zeigt keine derartige Aufspaltung - obwohl die geometrische Verzerrung des Hexafluorosilicatanions in der BaGeF_6 -Matrix geringer als im BaSiF_6 sein dürfte. Eine vollständige Schwingungsanalyse der Einheitszelle der Hexafluorometallate könnte jenen Kopplungseffekten und Wechselwirkungen mit der Gitterumgebung Rechnung tragen und sollte Erwartungswerte für die Schwingungsübergänge liefern, die nur noch mit geringen Fehlern durch Anharmonizitätseffekte behaftet sind *).

*) diesbezüglich positive Ergebnisse bei komplexen Hexafluorometallaten der Raumgruppe $P\bar{3}m1-D_{3d}^3$ (9).

2.3. Schwingungsspektroskopische Studien an matrix-isolierten Hexafluoro-Anionen

2.3.1. Matrixisolation

Die Matrixisolutions-Technik (72,73) wurde ursprünglich entwickelt, um unbeständige Moleküle studieren zu können, indem man die zumeist hochreaktiven Teilchen durch Einschluß in einer inerten Matrix (z.B. Ar) stabilisiert. Diese Technik bietet für die Festkörperspektroskopie die Möglichkeit, statische Effekte relativ unabhängig von den dynamischen Effekten (vgl. Kap. 1.1.) zu untersuchen.

Bei der Matrixisolation durch Mischkristallbildung (20, 74-78) baut man ein komplexes Teilchen in geringer Konzentration in ein Wirtsgitter ein, das gegenüber dem Gastteilchen verschiedene Eigenfrequenzen hat und isoliert es damit dynamisch. Dadurch werden Potentialterme der Schwingungskopplung im Festkörper unterdrückt. Das Schwingungsspektrum des matrixisolierten Teilchens zeigt scharfe Banden, und eine Bandenaufspaltung durch verringerte Lagesymmetrie wird leichter beobachtbar.

Weiterhin wird die Form der Schwingungsbanden und die genaue Lage der Bandenmaxima nur in geringem Maß durch Effekte zweiter Ordnung, virtuelle Breite und überlagerte Reflexionsmaxima kompliziert.

2.3.2. Dotierung von Bariumhexafluorometallaten

Die isotypen Verbindungen BaMF_6 ($M = \text{Si, Ge, Ti und Sn}$) lassen einen Einbau von homologen Hexafluoro-Anionen zu. Sollen die Gast-Anionen im Mischkristall möglichst isoliert vorliegen, muß deren Konzentration gering sein, damit die Wahrscheinlichkeit des Einbaus der Gast-Anionen in benachbarte Elementarzellen klein bleibt.

- Um die dotierten Phasen in dieser Hinsicht zu beurteilen, müssen die statistisch berechneten Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten einzelner und mehrfach assoziierter gleicher Anionen berücksichtigt werden. Für die einfachsten Packungsarten und kleine Konzentrationen sind solche Berechnungen durchgeführt worden (79). Demnach liegen im einfachen kubischen Gitter der Fluoro-Anionen (im BaSiF_6 -Strukturtyp leicht verzerrt) bei sechs Molprozent Dotierung 69% der Gastionen isoliert vor. 19% existieren als Zweier-Cluster^{*)} und 7% als Dreier-Cluster^{**)}. Bei einem Molprozent Dotierung vergrößert sich der Anteil der isolierten Teilchen auf 94%. -

*) Assoziation eines Gastions mit einem Gastion, das in eine benachbarte Elementarzelle eingebaut ist.

**) Assoziation eines Gastions mit zwei Gastionen, die in zwei benachbarte Elementarzellen eingebaut sind.

In den optischen Spektren zeigte sich ein Einfluß der Matrix-isolation bereits bei einer Konzentration von 20 Molprozent; die Schwingungsbanden der Gastionen, deren Feinstruktur durch die große Halbwertsbreite in den reinen Phasen verdeckt wurde, werden in die Komponenten aufgelöst. In diesem Konzentrationsbereich waren jedoch noch signifikante Frequenzverschiebungen bei den Schwingungen der Gast- und der Wirts-Anionen mit geringer werdender Dotierung zu beobachten. Erst eine Konzentration von weniger als sechs Molprozent erwies sich experimentell als ausreichend, um einwandfreie Spektren zu erhalten, in denen der Einfluß der miteinander koppelnden Gastionen und eine Störung des Wirtsgitters durch das Fremdion vernachlässigt werden kann. Fremdionenanteile von einem Molprozent wurden nicht wesentlich unterschritten, um die geringe Intensität der Schwingungsbanden der isolierten Anionen noch registrieren zu können.

Die Bildung der Mischkristalle erfolgte durch heterogene Fällung (Kap. 3.1.3.), die Bestimmung ihrer quantitativen Zusammensetzung durch photometrische Analyse des Metallanteils der Gastionen (Kap. 3.2.3.). Der isomorphe Einbau der gitterfremden Anionen zeigt sich dadurch, daß die inneren Schwingungen der Gastanionen als scharfe Banden beobachtet werden können. Ein röntgenographischer Nachweis der Mischkristallnatur der Präparate war für einen Fremdionenanteil von weniger als sechs Molprozent nicht möglich. Die Reflexverschiebungen durch die geringe Dotierung lagen selbst für hoch aufgelöste Guinieraufnahmen einer HUBER-Kamera innerhalb der Standardabweichung.

2.3.3. IR- und Raman-Spektren der Mischkristallisate

Die Abb. 28 - 33 zeigen die IR- und Ramanspektren der dotierten Bariumhexafluorometallate, wobei die Spektren mit der gleichen Gastkomponente jeweils in einer Abbildung zusammengefaßt werden. Zur besseren Beurteilung der Veränderungen sind auch die Spektren der reinen Komponenten eingezeichnet. Wegen der großen Verdünnung können nur die intensivsten Banden der Gastionen beobachtet werden und auch nur soweit diese ausreichend von den Banden des Wirtsgitters entfernt liegen.

Im Bereich der inneren Schwingungen bleibt somit die Untersuchung auf ν_1 , ν_3 , ν_4 und ν_5 beschränkt. Die Translationschwingungen und Librationen der Gastionen können in keinem Fall beobachtet werden; sie werden von den starken Banden des Wirtsgitters verdeckt.

Im IR- und FIR-Bereich war grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, die starke Eigenabsorption des Wirtsgitters durch Kompensationstechniken zu unterdrücken. Die Dotierung hatte jedoch auf die Form und Intensität der Schwingungsbanden des Wirtsgitters einen starken Einfluß, so daß keine befriedigenden Resultate erhalten werden konnten.

Eine Zusammenstellung der Schwingungsfrequenzen der isolierten Anionen und der Werte für die reinen, kristallinen Phasen findet sich in der Tabelle 21.

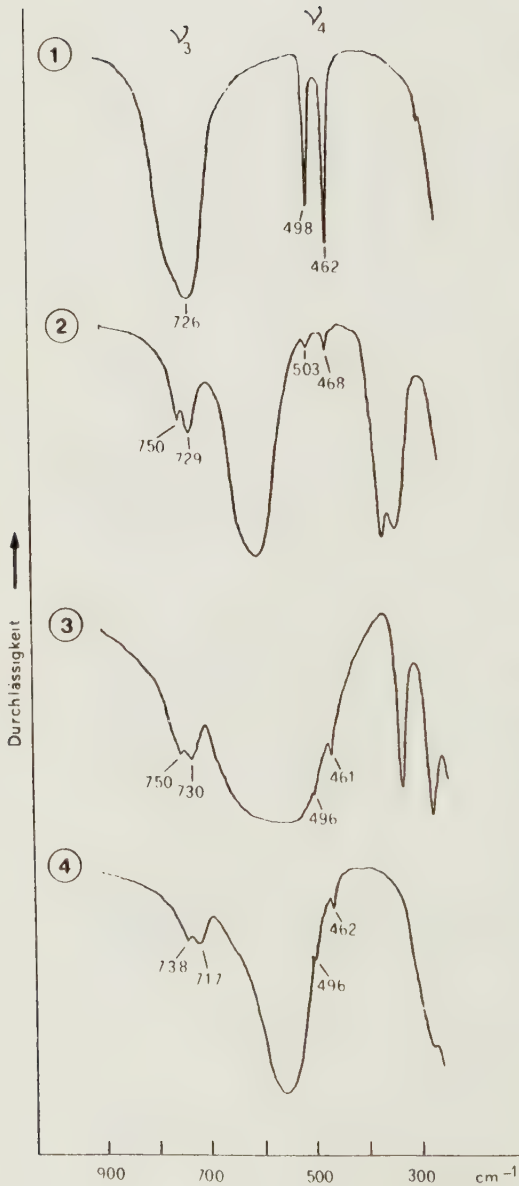


Abb. 28:

IR-Absorption (KBr-Preßlinge)
von SiF_6^{2-} -Anionen in verschie-
denen Wirtsgittern;

- 1) BaSiF_6 ; 2) 1,3 Mol% in
 BaGeF_6 ; 3) 4,4 Mol% in BaTiF_6 ;
4) 3,5 Mol% in BaSnF_6

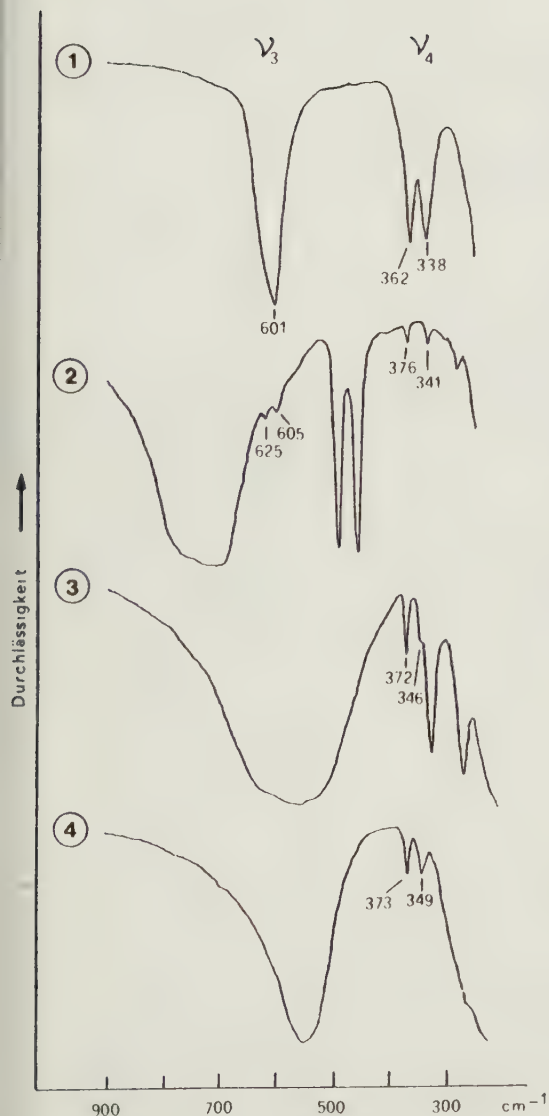


Abb. 29:

IR-Absorption (KBr-Preßlinge)
von GeF_6^{2-} -Anionen in verschie-
denen Wirtsgittern;

- 1) BaGeF_6 ; 2) 1,2 Mol% in
 BaSiF_6 ; 3) 5,7 Mol% in BaTiF_6 ;
- 4) 4,0 Mol% in BaSnF_6 .

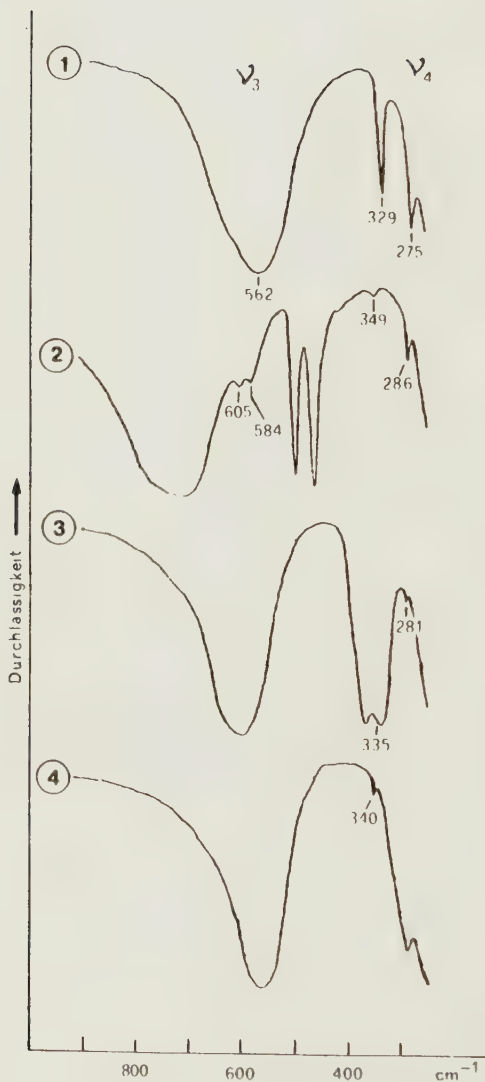


Abb. 30:

IR-Absorption (KBr-Preßlinge)
von TiF_6^{2-} -Anionen in verschiede-
nen Wirtsgittern;

- 1) BaTiF_6 ; 2) 0,8 Mol% in BaSiF_6 ; 3) 0,9 Mol% in BaGeF_6 ;
- 4) 3,2 Mol% in BaSnF_6 .

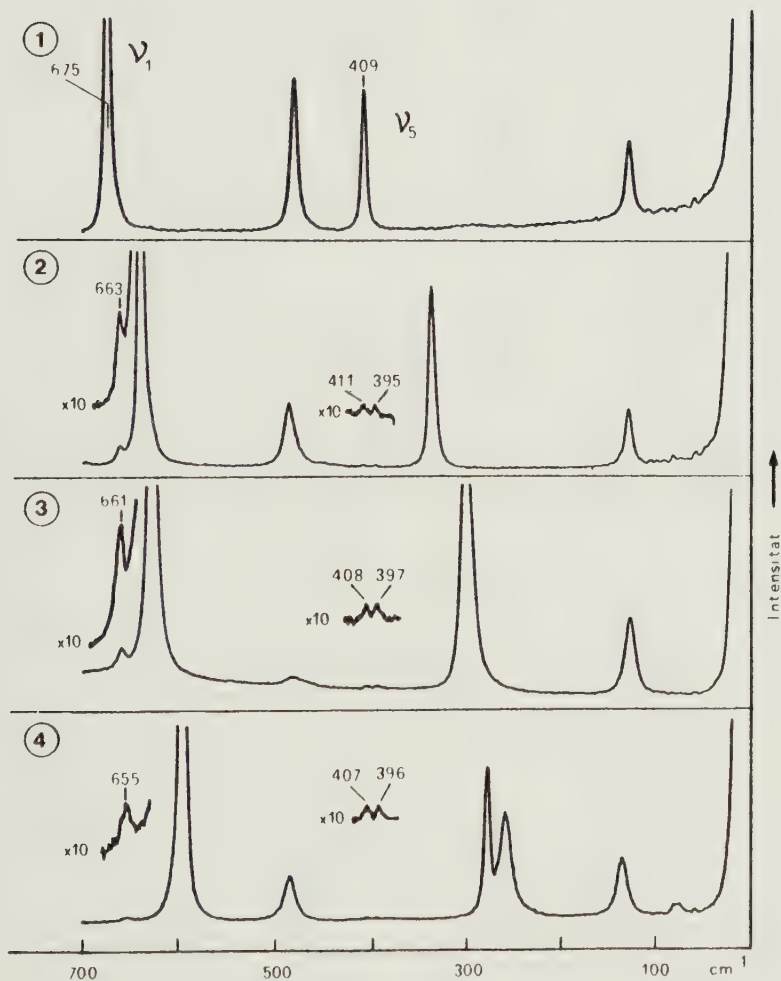


Abb. 31: Ramanspektren von SiF_6^{2-} -Anionen in verschiedenen Wirtsgittern; Auflösung 5 cm^{-1} , Ar^+ 514,5 nm;

- 1) BaSiF_6 ; 2) 2,6 Mol% in BaGeF_6 ; 3) 4,4 Mol% in BaTiF_6 ;
- 4) 3,5 Mol% in BaSnF_6 .

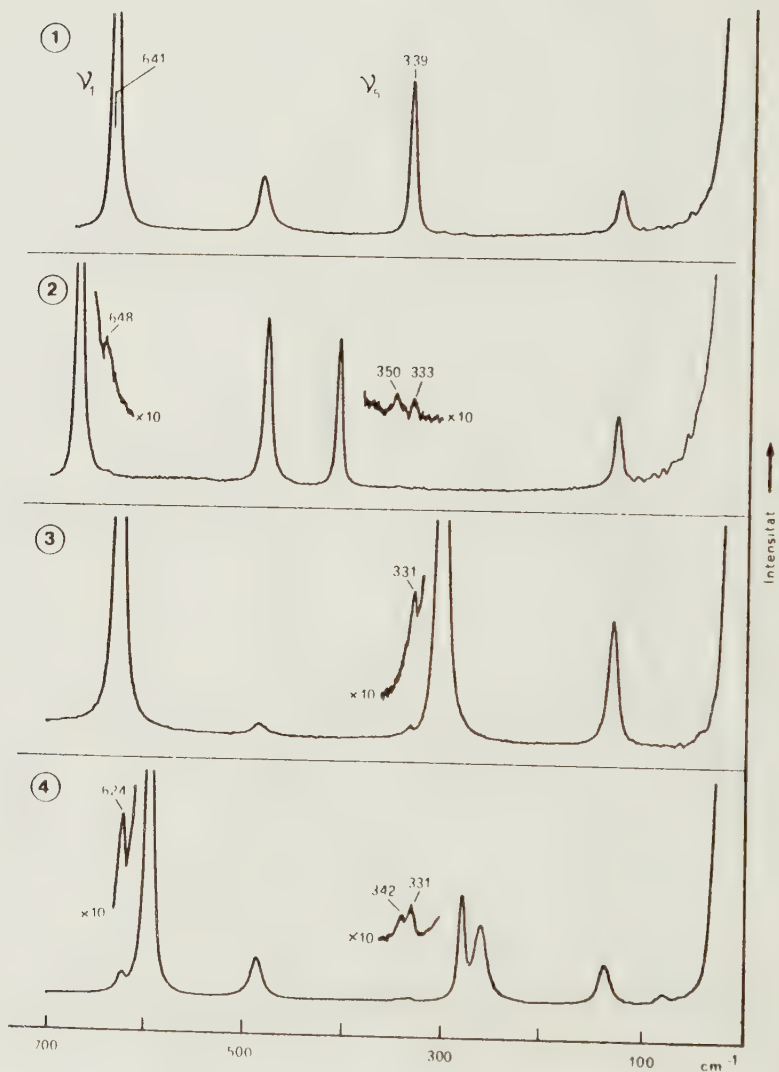


Abb. 32: Ramanspektren von GeF_6^{2-} -Anionen in verschiedenen Wirtsgittern; Auflösung 5 cm^{-1} , Ar^+ $514,5 \text{ nm}$;
 1) BaGeF_6 ; 2) 1,2 Mol% in BaSiF_6 ; 3) 5,7 Mol% in BaTiF_6 ;
 4) 4,0 Mol% in BaSnF_6 .

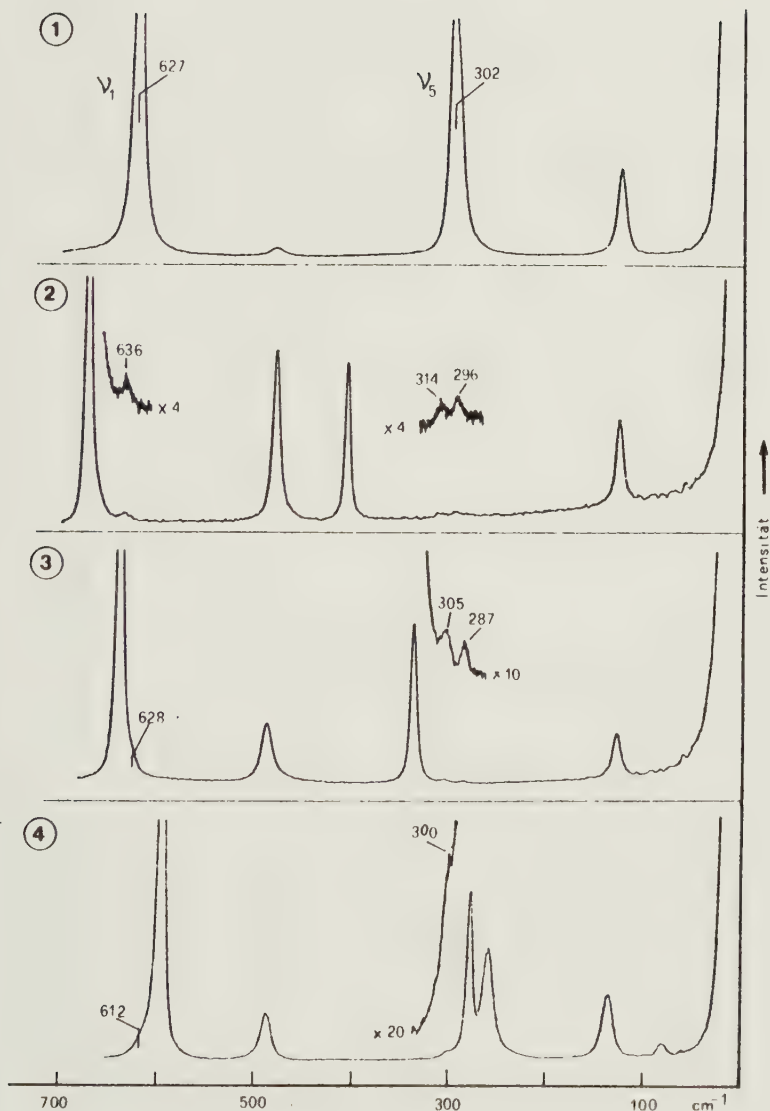


Abb. 33: Ramanspektren von TiF_6^{2-} -Anionen in verschiedenen Wirtsgittern; Auflösung 5 cm^{-1} , Ar^+ 514,5 nm;

1) BaTiF_6 ; 2) 0,8 Mol% in BaSiF_6 ; 3) 0,9 Mol% in BaGeF_6 ;

4) 3,2 Mol% in BaSnF_6 .

Tab. 21: IR- und Raman-Frequenzen von Hexafluoro-Anionen in verschiedenen Wirtsgittern;
Zuordnung für Punktlagen $\bar{3}m-D_{3d}$; Frequenzangaben in cm^{-1}

Phase	$V_1(A_{1g})$	$V_3(A_{2u}+E_u)$	$\bar{V}_3$	$V_4(A_{2u}+E_u)$	$\bar{V}_4$	$V_5(E_g+A_{1g})$	$\bar{V}_5$
BaSiF ₆	675	742 ^{a)}	726	498/462	474	409	409
BaGeF ₆ /SiF ₆	663	750/729	736	503/468	478	411/395	406
BaTiF ₆ /SiF ₆	661	750/730	737	496/461	473	408/397	404
BaSnF ₆ /SiF ₆	655	738/717	724	496/462	473	407/396	403
BaSiF ₆ /GeF ₆	648	625/605	612	376/341	353	350/333	344
BaGeF ₆	641	- /601		362/338	346	339	339
BaTiF ₆ /GeF ₆	-	-		372/346	354	- /331	
BaSnF ₆ /GeF ₆	624	-		373/349	357	342/331	338
BaSiF ₆ /TiF ₆	636	605/584	591	349/286	307	314/296	308
BaGeF ₆ /TiF ₆	628sh	-		335/281	299	305/287	299
BaTiF ₆	627	- /562		329/275	293	302	302
BaSnF ₆ /TiF ₆	612sh	-		340/-		300/-	

a) über Frequenzabstand der Komponenten im Einkristallspektrum

Eine Phasenbezeichnung wie beispielsweise BaGeF₆/SiF₆ bedeutet, daß SiF₆²⁻-Anionen in ein BaGeF₆-Wirtsgitter eingebaut sind. Sinngemäß sind die anderen Bezeichnungen zu verstehen.

Tab. 22: Aufspaltung von ν_3 , ν_4 und ν_5 der Hexafluoro-
Anionen in den verschiedenen Wirtsgittern; Angaben
in cm^{-1}

	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$
BaSiF ₆	16 ^{*)}	36	0
BaGeF ₆ /SiF ₆	21	35	16
BaTiF ₆ /SiF ₆	20	35	11
BaSnF ₆ /SiF ₆	21	34	11
BaSiF ₆ /GeF ₆	20	35	17
BaGeF ₆	H	24	0
BaTiF ₆ /GeF ₆	W	26	W
BaSnF ₆ /GeF ₆	W	24	11
BaSiF ₆ /TiF ₆	21	63	18
BaGeF ₆ /TiF ₆	W	54	18
BaTiF ₆	H	54	5
BaSnF ₆ /TiF ₆	W	W	W

^{*)} aus Reflexionsspektren

H: keine Bandenfeinstruktur wegen großer Halbwertsbreite

W: fehlende Angaben wegen Überlagerung von Banden des Wirtsgitters

2.3.4. Matrixeinflüsse auf die inneren Schwingungen von Hexafluoro-Anionen

Aus den Spektren (Abb. 28-33) ist ersichtlich, daß die Schwingungsbanden der isolierten Fluoro-Anionen im Mischkristall aufspaltungen zeigen, die den Erwartungen für die Lagesymmetrie des Anionenplatzes entsprechen. Die dreifache Entartung der Schwingungen V_3 und V_4 (beide IR-aktiv) und V_5 (ramanaktiv) ist partiell aufgehoben: die Schwingungsbanden zeigen eine Feinstruktur mit jeweils zwei Komponenten. Das entspricht einer Korrelation (vgl. Abb. 2)

$$V_3, V_4 : T_{1u}(m3m-O_h) \longrightarrow A_{2u} + E_u(\bar{3}m-D_{3d})$$

$$V_5 : T_{2g}(m3m-O_h) \longrightarrow A_{1g} + E_g(\bar{3}m-D_{3d})$$

für die oktaedrischen Gastanionen auf $\bar{3}m-D_{3d}$ Punktlagen in den Mischkristallisaten.

Eine Korrelation für die Gastionen in der $BaSnF_6$ -Matrix nach

$$V_3, V_4 : T_{1u}(m3m-O_h) \longrightarrow A_u + E_u(\bar{3}-S_6)$$

$$V_5 : T_{2g}(m3m-O_h) \longrightarrow A_g + E_g(\bar{3}-S_6),$$

falls die Lagesymmetrie bis auf $\bar{3}-S_6$ erniedrigt sein sollte (vgl. 2.1.3.3.3.), entspricht ebenfalls den spektrometrischen Beobachtungen.

In gewisser Weise sind diese idealen Korrelate von Spektrum und Struktur überraschend. Die Zuordnung basiert auf einer gewöhnlichen Einheitszellengruppenanalyse (5), deren Auswahlregeln jedoch im strengen Sinn nicht mehr gültig sein sollten:

im Mischkristallisat ist durch den Einbau von Gastionen die Translationssymmetrie zerstört und deshalb sollte die ganze Vielfalt der Festkörperschwingungen, optische, akustische, transversale oder longitudinale, sowohl IR- als auch raman-aktiv werden. Dieser Effekt kann jedoch für das Auftreten der zusätzlichen Banden ^{*)} im Bereich von ν_3 , ν_4 und ν_5 der Gastionen nicht verantwortlich sein, denn diese Schwingungsbanden lassen durch ihre Frequenzlage einen ursächlichen Zusammenhang mit den Banden der reinen Phasen erkennen.

Im folgenden sollen noch die beobachtbaren Änderungen bei den Schwingungsfrequenzen (Tab. 21,22) diskutiert werden. Die inneren Schwingungen der Gastionen zeigen Abhängigkeiten der Frequenzen (bei Schwingungen mit zwei Komponenten verschiebt sich der gewichtete Bandenschwerpunkt) und der Größe der Aufspaltungen in Komponenten vom Matrixmaterial. Verantwortlich dafür können die quantitativen Unterschiede im statischen Störpotential am Ort der Gastionen als Folge der verschiedenen Packungsdichten der Matrix gemacht werden.

Einen Ausdruck für das statische Störpotential Φ liefert der klassische Ansatz von BORN und MAYER (80). Φ setzt sich aus der Summe dreier Potentialterme zusammen:

- a) dem Polarisationspotential Φ_p , einem vernachlässigbar kleinen Beitrag aller statischen und dynamischen Polarisationsanteile der Umgebung auf das isolierte Anion,

^{*)} im Vergleich zur Bandenstruktur der reinen Hexafluorometallate

- b) dem COULOMB-Potential Φ_c , das die Ladungswechselwirkung zwischen isoliertem Anion und umgebendem Gitter berücksichtigt,
- c) dem Repulsionspotential Φ_r als Folge der Abstoßungskräfte zwischen isoliertem Anion und angrenzendem Gitter.

Mit der Substitution der Fluoro-Anionen eines BaMF_6 -Wirtsgitters durch homologe Anionen mit anderem Raumbedarf, verändern sich sowohl das COULOMB- als auch das Repulsionspotential.

Bei einem Gastion mit kleinerem Raumbedarf sind Repulsionskräfte von untergeordneter Bedeutung. Eine Vergrößerung des mittleren Bindungsabstandes F-Ba der Fluoratome des Gastanions im Kationenkäfig führt hingegen zur Abnahme des COULOMB-Anteils. Dadurch wird die extramolekulare Kraftkonstante $f(\text{F-Ba})$, über welche die Barium-Umgebung an die MF_6 -Gastionen angekoppelt ist (vgl. Abb. 34), geschwächt.

Der Einbau von Gastionen mit größerem Raumbedarf verkürzt im Mittel die Bindungsabstände F-Ba. Das größere COULOMB-Potential und das nicht mehr vernachlässigbare Abstoßungspotential führen zur Erhöhung von $f(\text{F-Ba})$.

Die Konsequenzen für die Schwingungen der Gastionen, die sich aus einer Veränderung der extramolekularen Kraftkonstante ergeben, sind dem Kationeneffekt bei den inneren Schwingungen von komplexen Anionen vergleichbar: bei isomorphen Verbindungen mit gleichen Anionen, aber unterschiedlichen Kationen zeigt sich (z.B. 81), daß mit abnehmendem Störpotential des größeren



Abb. 34: a) MF_6^{2-} -Anion im Kationenkäfig (Ba^{2+}) des Wirtsgitters (rhomboedrische Elementarzelle vom BaSiF_6 -Typ),

- b) dreiatomiges, geknicktes Massensystem als Modell für den Einfluß der Gitterumgebung auf die oktaedrischen Anionen; Kraftkonstanten $f(\text{M-F})$ fest, $f(\text{F-Ba})$ variabel.

Kations ($\hat{=}$ Abnahme der extramolekularen Kraftkonstante)

- a) die Schwingungsfrequenzen des Anions zu niedrigeren Werten verschoben werden,
b) die Tendenz zur Kristallfeldaufspaltung abnimmt.

In dem Maße, wie der Raumbedarf der Gastionen in den BaMF_6 -Wirtsgittern geringer wird, sollten sich folglich die Schwingungsfrequenzen des Gastions bathochrom verschieben. Weiterhin sollte sich die trigonale Verzerrung der Gastionen verringern und die Schwingungen ν_3 , ν_4 und ν_5 sollten weniger aufspalten.

Tab. 23: M-F-Bindungsabstände und Zellvolumina der rhomboedrischen Elementarzelle von Bariumhexafluorometallaten

	SiF_6^{2-}	GeF_6^{2-}	TiF_6^{2-}	SnF_6^{2-}
M-F/pm	171	177	182	200
$V_{\text{rh}}/\cdot 10^6 \text{ pm}^3$	104	109	113	117
Referenz	(30)	(30)	(30)	(21)

Bei Gastionen mit größerem Raumbedarf, als es dem Platzangebot des Wirtsgitters entspricht, sollten die entgegengesetzten Effekte auftreten.

Am Beispiel des SiF_6^{2-} -Anions sollen die Matrixeinflüsse im einzelnen diskutiert werden.

Das SiF_6^{2-} -Gastion ist in den Wirtsgittern BaGeF_6 , BaTiF_6 und BaSnF_6 einem abnehmenden Störpotential ausgesetzt. Der Raumbedarf der Anionen läßt sich über die Zellkonstanten in Tab. 23 abschätzen. Erwartungsgemäß (Tab. 21) fällt die Frequenz ν_1 des SiF_6^{2-} -Gastions von 663 cm^{-1} in der BaGeF_6 -Matrix auf 661 cm^{-1} in der BaTiF_6 -Matrix bis auf 655 cm^{-1} in der BaSnF_6 -Matrix. Bei ν_3 , ν_4 und ν_5 ist die erwartete Frequenzerniedrigung ebenfalls zu beobachten.

Charakteristisch sind weiterhin die Unterschiede im Frequenzgang der einzelnen Schwingungen. ν_1 und ν_3 , Schwingungen mit Valenzcharakter und somit volumenaktiv zeigen relativ starke Verschiebungen von -8 bzw. -12 cm^{-1} , bei den Deformationsschwingungen

V_4 und V_5 ergeben sich geringe Frequenzverschiebungen von -5 cm^{-1} bzw. -3 cm^{-1} .

Bei der Größe der Aufspaltung von V_3 , V_4 und V_5 in die Komponenten ist die erwartete Abhängigkeit jedoch nicht ausgeprägt (Tab. 22). V_5 zeigt zwar eine Abnahme in der Aufspaltung mit größer werdendem Platzangebot für das SiF_6^{2-} -Anion in der BaTiF_6 -Matrix ($V_{5a} - V_{5b} = 11 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber der Aufspaltung in der BaGeF_6 -Matrix ($V_{5a} - V_{5b} = 16 \text{ cm}^{-1}$). Durch den Einbau in eine BaSnF_6 -Matrix ($V_{5a} - V_{5b} = 11 \text{ cm}^{-1}$) tritt jedoch keine weitere Annäherung der Komponenten von V_5 ein. V_3 und V_4 reagieren überhaupt nicht auf eine Änderung des Wirtsgitters. Schwankungen von 1 cm^{-1} liegen im Bereich der Ablesegenauigkeit. Die GeF_6^{2-} - bzw. TiF_6^{2-} -Gastionen lassen mit einer Ausnahme dieselben Tendenzen bei der Frequenzverschiebung und der Größe der Aufspaltung erkennen, obgleich die Datensätze nicht vollständig sind ^{*)}. Eine Besonderheit, nämlich der Frequenzanstieg von V_4 bei den GeF_6^{2-} -Gastionen mit geringer werdendem Störpotential ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht zu erklären.

^{*)} wegen Überlagerung der Banden durch starke Banden des Wirtsgitters

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellungen

Bei allen präparativen Arbeiten mit Fluoriden wurden Polyethylen-, Teflon- oder Platingefäße verwendet.

3.1.1. Polykristalline Verbindungen

BaSiF_6 , BaGeF_6 und BaTiF_6 werden nach Standardmethoden synthetisiert und zwar durch Zusatz von wäßriger BaCl_2 -Lösung zu Lösungen der Oxide SiO_2 , GeO_2 bzw. TiO_2 in 40%iger Flußsäure (82,83).

Zur Darstellung von BaSnF_6 wird 10^{-2} mol Zinngranulat im Überschuß von 30%igem H_2O_2 (3 ml) und 40%iger HF (10 ml) gelöst *). Die Lösung wird durch Erwärmen auf etwa 3 ml eingengt, mit 40%iger HF auf 10 ml verdünnt und tropfenweise mit 5 ml 0,2 M wäßriger BaCl_2 -Lösung versetzt.

Die feinkristallinen, farblosen Niederschläge werden mit Eisessig und Aceton dekantierend gewaschen, über $\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5$ und abschließend bei 523 K im Vakuum getrocknet.

TlSbF_6 (84) kristallisiert beim Einengen einer flußsauren Lösung stöchiometrischer Mengen TlF (zur Darstellung von TlF wird Tl elektrolytisch aus wäßriger Tl_2SO_4 -Lösung abgeschieden (85) und in HF gelöst *) und HSbF_6 in transparenten, rhomboedrischen Kristallen. Zur Darstellung von HSbF_6 wird Antimon-Pulver in H_2O_2 und HF gelöst (siehe oben, Darstellung von H_2SnF_6).

*) Pt-Gefäße verwenden, in Kunststoffgefäßen keine merkliche Reaktion

Die TlSbF_6 -Kristalle werden im Vakuum bei 383 K getrocknet. Sie sind feuchtigkeitsempfindlich.

Alle Substanzen wurden röntgenographisch über Guinier-Diagramme charakterisiert.

3.1.2. Einkristalline Verbindungen

3.1.2.1. BaSiF_6 -Einkristalle

Polykristallines BaSiF_6 wurde unter hydrothermalen Bedingungen aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

1 g polykristallines BaSiF_6 in 10 ml verdünnter HCl (2 Teile H_2O auf 8 Teile 37%ige HCl) wird 12 Stunden im Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz (Füllungsgrad 80%) auf 523 K erhitzt.

Man läßt den Autoklaven innerhalb sieben Stunden auf Raumtemperatur abkühlen.

BaSiF_6 kristallisiert in Nadeln von länglichem, hexagonalem Habitus mit rhomboedrischen Spitzen; maximale Kristalldimensionen der prismatischen Seitenflächen 3 x 1 mm.

3.1.2.2. TlSbF_6 -Einkristalle

Eine gesättigte Lösung von TlSbF_6 in wasserfreiem Methanol wird isotherm bei 298 K unter Stickstoffspülung (0,5 l/h) eingeeengt. Die Verbindung kristallisiert hexagonal prismatisch mit rhomboedrischen Spitzen; maximale Kristalldimensionen der prismatischen Seitenflächen 5 x 3 mm.

3.1.3. BaMF_6 -Mischkristallisate

Wegen der Tendenz der Bariumhexafluorometallate bei höheren Temperaturen in BaF_2 und ein flüchtiges Tetrafluorid zu zerfallen, wurden die Versuche abgebrochen, die Mischkristalle durch Tempern stöchiometrischer Mengen der heterogenen, binären Mischungen der reinen Metallat-Phasen darzustellen.

Eine Präparation gelingt aus flußsaurem, wäßrigem Medium, in welchem die Hexafluoro-Anionen in Form von freien Säuren vorliegen. Die Mischkristallisate fallen beim Zusatz von wäßriger BaCl_2 -Lösung als feinkristalliner Niederschlag an. Als Folge der unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte der reinen Bariumsalze enthält der Niederschlag ein relativ zur Lösung verändertes Konzentrationsverhältnis der komplexen Anionen.

Um ein möglichst homogenes Mischkristallisat zu erhalten, wird die BaCl_2 -Lösung im Unterschuß zugesetzt (Molverhältnis 10:1, bezogen auf die Konzentration der Fluoro-Anionen).

Ausgehend von einem molaren Konzentrationsverhältnis von Wirts- zu Gastanionen von 95:5 wurde die Wirtskonzentration so lange verringert bis der Anteil der Gastanionen im Mischkristallisat kleiner als 6% war. Ein geeignetes Konzentrationsverhältnis für einen Mischkristalltyp konnte nicht auf die anderen Mischkristallisate übertragen, sondern mußte jeweils erneut ermittelt werden.

Röntgenographisch kann die Mischkristallbildung durch eine Veränderung der Zellparameter des Wirtsgitters (VEGARDSche Gerade) nachgewiesen werden, solange die Fremdionenkonzentra-

tion größer als 10 Molprozent ist. Bei einer kleineren Gastionenkonzentration wird der Einbau in das Wirtsgitter in den optischen Spektren sichtbar.

Die Darstellung der freien Säuren H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2TiF_6 und H_2SnF_6 erfolgt wie bei den reinen Bariumsalzen (vgl. 3.1.1.). Zu 10 ml der verdünnt flußsauren Lösung zweier Säurekomponenten - die Konzentration der Wirtskomponente ist jeweils 1 M, die Konzentrationen der Gastkomponenten sind in Tab. 24 angegeben - werden tropfenweise 5 ml 0,2 M wäßrige BaCl_2 -Lösung hinzugefügt. Das anfallende weiße, feinkristalline Mischkristallisat ^{*)} wird mit Eisessig und Aceton gewaschen, über $\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5$ und abschließend bei 523 K getrocknet.

^{*)} der Einbau der Gastionen erfolgt schon bei der Fällung

Tab. 24: Konzentrationsverhältnisse der Fluoro-Anionen in
Lösung und im Barium-Mischkristalliat

Gastion	Wirtion	Konzentrationen des Gastions	
		in Molprozent	
		Lösung	Mischkristalliat
SiF_6^{2-}	GeF_6^{2-}	0,99 (2,0)	1,3 (2,6)
	TiF_6^{2-}	3,8	4,4
	SnF_6^{2-}	0,50	3,5
GeF_6^{2-}	SiF_6^{2-}	4,8	1,2
	TiF_6^{2-}	4,8	5,7
	SnF_6^{2-}	0,99	4,0
TiF_6^{2-}	SiF_6^{2-}	4,8	0,80
	GeF_6^{2-}	0,99	0,90
	SnF_6^{2-}	0,99	3,2

3.2. Meßmethoden

3.2.1. Aufnahme der Schwingungsspektren

3.2.1.1. IR- und FIR-Spektren

Die IR-Spektren ^{*)} wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer PERKIN-ELMER 621 (Meßbereich $4000-200\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die FIR-Spektren wurden am Fourier-Spektrometer POLYTEC FIR-30 (Meßbereich $600-10\text{ cm}^{-1}$) vermessen.

Als Matrixmaterial für die polykristallinen Proben diente im IR-Bereich KBr. Bei TiSbF_6 mußten, um Austauscheffekte zu vermeiden, die Probe und die KBr-Matrix getrennt verrieben werden. Alle Substanzen wurden zur Kontrolle auch als Nujol-Dispersionen zwischen KBr-Scheiben vermessen. Im FIR-Bereich wurden Polyethylenpreßlinge (Vestolen 6016) verwendet.

Für die Tieftemperaturuntersuchungen wurde eine modifizierte Tieftemperaturzelle BECKMAN-RIIC VLT-2 (mit Temperaturregelleinheit TEM-1C) verwendet. Das Kühlmittel war flüssiger Stickstoff.

Für die Reflexionsuntersuchungen wurden die Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten NICOLschen Prismen optisch justiert (86) und in Bienenwachseingebettet; eine röntgenographische Voruntersuchung der Einkristalle (3.2.2.2.) und der nadelige Habitus garantierte die richtige Lage der

^{*)} Für die Anfertigung der Pulverspektren im IR-Bereich danke ich Frau SIMON und Herrn O'BRIEN.

kristallographischen Achsen. Es wurden jeweils mehrere Kristalle mosaikartig, parallel aneinandergereiht, um die reflektierende Oberfläche zu vergrößern.

Bei der Messung am IR-Spektrometer wurden ein Microillumina-
tor mit Kondensationsfaktor 6:1 und ein Reflexionszusatz der
Fa. SPECAC verwendet.

Die linear polarisierte Strahlung wurde mit PERKIN-ELMER
Drahtgitter-Polarisatoren (47) erzeugt (Polarisator: für
IR-Bereich AgBr-Substrat mit 2880 Linien/mm, für FIR-Bereich
Polyethylen-Substrat mit 640 Linien/mm).

3.2.1.2. Raman-Spektren

Die Ramanspektren wurden mit dem Spektrometer CARY 82 (Drei-
fachmonochromator und Vormonochromator) aufgenommen. Die Pro-
benanregung erfolgte mit einem Kr^{+} -bzw. Ar^{+} -Laser der Firma
SPECTRA PHYSICS (Erregerlinien: Kr^{+} 647,1 nm, Ar^{+} 488,0 und
514,5 nm). Polykristalline Proben wurden in einem Substanz-
halter vermessen.

Für die Tieftemperaturuntersuchungen wurde die Tieftemperatur-
einheit DISPLEX-TM (geschlossener Heliumkreislauf) mit Automatic
Temperature Controller der Firma AIR PRODUCTS and CHEMICALS
verwendet ^{*)}. Die Temperaturen wurden am Probenhalter gemes-
sen und sind nicht um die Aufheizeffekte an der gekühlten Probe
durch den Laser korrigiert.

^{*)} Den Herren Prof.Dr.Dr.h.c.H.BEARENS und Prof.Dr.J.ELLERMANN
danke ich für die Möglichkeit, die Messungen durchzuführen.

Die Einkristalle waren auf einem Goniometerkopf in einer speziellen Einkristallhalterung befestigt (röntgenographische Justierung der kristallographischen Achsen). Durch einen Überzug der Einkristalle mit Paraffinöl wurde TYNDALL-Streuung durch Verunreinigungen der Kristalloberfläche weitestgehend unterdrückt.

Die Polarisationsverhältnisse der Streustrahlung wurden mit einer Polaroidfolie vor der Eingangsoptik des Spektrometers analysiert. Die Polarisationssebene der Erregerstrahlung konnte mit einem Polarisationsdreher SPECTRA PHYSICS 210-21 variiert werden.

3.2.2. Röntgenographische Techniken^{*)}

3.2.2.1. Pulveraufnahmen

Guinier-Diagramme zur Charakterisierung der polykristallinen Verbindungen wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154,18 \text{ pm}$) am Kristalloflex 4 der Firma SIEMENS aufgenommen. Es wurde eine Guinier-de Wolff-II-Kamera der Firma NONIUS Delft verwendet, für Präzisionsbestimmungen eine Guinier-System-600-Kamera der Firma HUBER. Als Standard diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Die Aufnahmen wurden am Guinier-Viewer der Firma NONIUS vermessen. Zur Identifizierung und Gitterkonstantenberechnung stand das FORTRAN-Programm POWDER zur Verfügung.

^{*)} Für die Anfertigung der röntgenographischen Aufnahmen danke ich Herrn LUDWIG.

3.2.2.2. Einkristallaufnahmen

Einkristallaufnahmen (de JONG-Technik (87)) wurden am Explorer der Firma STOE hergestellt. Das Gerät wurde am Kristalloflex unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) betrieben.

3.2.3. Photometrische Bestimmungen der Zusammensetzungen der Mischkristallisate

Diese Bestimmungen wurden mit dem UV-Spektrophotometer HITACHI 101 ausgeführt. Es wurde der Metallionen-Anteil der Gastanionen in den Mischkristallisaten bestimmt (Tab. 24).

3.2.3.1. Silicium als 12-Molybdatosilicat (88)

Ungefähr 80 mg Mischkristallisat werden mit 500 mg $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 500 mg Na_2CO_3 im Platintiegel aufgeschlossen. Man löst mit Wasser, filtriert und neutralisiert mit 1 N HCl. Ein aliquoter Teil der neutralisierten Lösung mit 50-500 μg Si wird nach Zusatz von 5,0 ml 1 N HCl und 5,0 ml Reagenslösung (10%ige wäßrige Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) auf exakt 100 ml verdünnt und in 2 cm-Küvetten nach 5 Min. bei 410 nm gegen Wasser gemessen. Primärer Standard ist SiO_2 , das mit Na_2CO_3 aufgeschlossen wird.

Bei den Mischkristallisaten mit GeF_6^{2-} als Wirtsanionen wird das die Bestimmung störende Germanium vor dem Schmelz-Aufschluß als GeCl_4 entfernt. Dazu wird das Mischkristallisat und der Zusatz an Borat mit konzentrierter HCl abgeraucht. Auf Ge-Freiheit wurde mit Phenylfluoron geprüft (89).

3.2.3.2. Germanium mit Phenylfluoron (90)

Etwa 60 mg Einwaage werden mit 500 mg Na_2CO_3 und 500 mg $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ aufgeschlossen. Man löst mit H_2O , neutralisiert mit 1 N HCl und verdünnt auf exakt 100 ml. Ein aliquoter Teil der Lösung mit 1-10 μg Ge wird mit konzentrierter HCl ^{*)} auf pH 9,0 eingestellt und je 2 Min. mit 2 Mal 10 ml CCl_4 ^{*)} extrahiert.

Die CCl_4 -Phase wird mit exakt 6 ml H_2O extrahiert. Genau 5 ml der wäßrigen Phase werden im 10 ml-Meßkolben mit 1,0 ml Gummi-arabicum-Lösung und 2,0 ml Phenylfluoron-Lösung versetzt und anschließend auf 10 ml verdünnt. Nach 1 Stunde wird bei 298 K in 0,5 cm-Küvetten bei 510 nm gegen Wasser gemessen.

Primärer Standard ist GeO_2 , gelöst in 0,1 N NaOH.

Reagenslösung: 50 mg Phenylfluoron in 40 ml konzentrierter HCl gelöst und mit Ethanol auf 250 ml verdünnt.

Gummi-arabicum: 1 g in 200 ml heißem Wasser lösen, filtrieren.

3.2.3.3. Titan mit Chromotropsäure (91)

Ca. 90 mg Einwaage werden 2 mal mit 0,5 ml konzentrierter H_2SO_4 abgeraucht. Man löst mit Wasser, filtriert vom Rückstand und verdünnt auf exakt 100 ml.

In einem 50 ml-Meßkolben wird ein aliquoter Teil dieser Lösung, der 5-50 μg Ti enthalten soll, mit 20,0 ml Acetatpuffer- und 2,0 ml Reagenslösung versetzt. Nachdem mit Wasser auf genau

^{*)} gekühlt (< 263 K) um Germaniumverluste zu vermeiden

50 ml aufgefüllt wurde, wird in 2 cm-Küvetten bei 470 nm gegen Wasser gemessen.

Primärer Standard ist TiO_2 , das mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen wird.

Reagenslösung: 0,2 g Natriumsalz der Chromotropsäure in 100 ml H_2O gelöst.

Acetatpuffer: 10 g Na-Acetat und 60 ml Essigsäure (min. 96%) mit H_2O auf 1 Liter aufgefüllt.

3.3. FORTRAN-Programme und deren Verarbeitung^{*)}

Zur Auswertung von Guinier-Diagrammen stand das FORTRAN-Programm POWDER (Autor Dr.M.DRÄGER, Universität Mainz modifiziert von Dr.W.KEHR, Universität Erlangen) zur Verfügung.

Für die Berechnungen der Eigenschwingungen trigonal verzerrter MF_6 -Baugruppen (Kap. 2.2.) wurde ein eigenes FORTRAN-Programm erstellt (Anhang 4.4.). Als Hilfsprogramme wurden die Subroutine-Unterprogramme MTRA, MPRD und JACOBI aus der Programmbibliothek des Rechenzentrums der Universität Erlangen verwendet.

In diesem Rechenzentrum erfolgte auch die Verarbeitung der Programme (Rechenanlage CD 3300).

^{*)} Ich danke den Herren Diplomchemikern Dr.D.MESSER und Dr.W.KEHR für ihre Unterstützung.

4. Anhang

4.1. Symmetrie von heißen Banden

Bei niederfrequenten Gitterschwingungen, wie im Fall der ramanaktiven Libration des SbF_6^- -Anions bei 71 cm^{-1} , ist er erste angeregte Zustand bei Raumtemperatur thermisch stark populiert (Tab. 25); wenn die Symmetrie der angeregten Zustände mit $v = 1$ und $v = 2$ dies zuläßt, kann weitere Anregung der Libration erfolgen (92,93).

Tab. 25: Population N_1 des 1. angeregten Zustandes rel. zu der des Grundzustands N_0 bei 300 K als Funktion der Schwingungsfrequenz für 2-fach entartete Schwingungen

Frequenzen (cm^{-1})	50	75	100	150
N_1/N_0	1,574	1,396	1,238	0,974

Besitzt die Potentialfunktion anharmonische Terme, so ist die Frequenz für einen Übergang zwischen benachbarten, angeregten Zuständen kleiner als die Frequenz des Grundtones. Damit werden die Übergänge zwischen angeregten Zuständen neben dem Grundton bei niedrigerer Frequenz bzw. geringerer Raman-Verschiebung beobachtbar (heiße Übergänge).

Die Behandlung der Symmetrie angeregter Zustände und der Auswahlregeln heißer Übergänge mit Hilfe der Gruppentheorie werden ausführlich bei WILSON (94) beschrieben. Im folgenden

wird das Ergebnis für die drei niedrigsten Zustände einer entarteten Libration der Rasse E_g unter $\bar{3}m-D_{3d}$ diskutiert.

Die Symmetrie der Zustände zeigt Abb. 35.

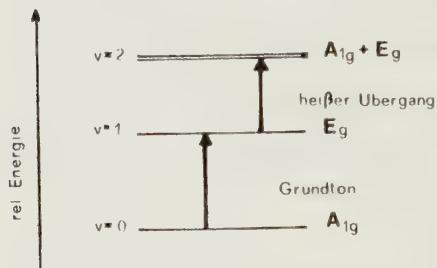


Abb. 35: Energieterme einer entarteten Libration (E_g) in anharmonischem Potential mit Symmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$

Der Zustand $\psi(0)$ mit $v = 0$ ist totalsymmetrisch (A_{1g}), für $v = 1$ hat er die Symmetrie der zugehörigen Normalkoordinate (E_g); der Zustand $\psi(2)$ mit $v = 2$ transformiert sich nach $A_{1g} + E_g$.

Ein heißer Übergang $v = 1 \rightarrow v = 2$ ist dann ramanaktiv, wenn die zugehörige Produktfunktion $\psi(1) \cdot \psi(2)$ sich transformiert, wie die Elemente des Polarisierbarkeitstensors (vgl. Tab. 4). Die Symmetrieeigenschaften der Produktfunktion sind durch Bildung des direkten Produkts der irreduziblen Darstellungen der beiden Zustände zu ermitteln:

$$E_g \times A_{1g} = E_g$$

$$E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

$$E_g \times (A_{1g} + E_g) = A_{1g} + A_{2g} + 2 E_g$$

Die heiße Bande enthält somit ramanaktive Komponenten der Rasse A_{1g} und E_g , die A_{2g} -Komponente ist unter $\bar{3}m-D_{3d}$ inaktiv.

4.2. Summationssymbolik

Summationssymbolik der Potentialansätze von Seite 64

6 Terme

$$\sum_i i = 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6;$$

12 Terme

$$\begin{aligned} \sum_{ij} ij &= 12 + 23 + 34 + 45 + 56 + 61 + 13 + 35 + 51 + \\ &+ 24 + 46 + 62; \end{aligned}$$

3 Terme

$$\sum_{ij} ij = 14 + 25 + 36;$$

12 Terme

$$\begin{aligned} \sum_{ijkl} ijkk &= 1224 + 2445 + 4551 + 5112 + 1334 + 3446 + \\ &+ 4661 + 6112 + 2335 + 3556 + 5662; \end{aligned}$$

24 Terme

$$\begin{aligned} \sum_{ij} iij &= 112 + 221 + 223 + 332 + 334 + 443 + 445 + 554 + \\ &+ 556 + 665 + 661 + 116 + 113 + 331 + 335 + 553 + \\ &+ 551 + 115 + 224 + 442 + 446 + 664 + 662 + 226. \end{aligned}$$

Die Ziffernkombinationen stehen symbolisch für die binären Produkte der inneren Koordinaten (Abb. 26) mit den entsprechenden Indizes bzw. Indexpaaren.

4.3. Struktur der Matrizen der kinetischen und der potentiellen

Energie von MF_6 -Anionen mit Punktsymmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$

f-bzw. **g**-Matrix auf der Basis von inneren Koordinaten, symmetrisch zur Hauptdiagonale; Spezifikation der Matrixelemente umseitig.

	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	a_{12}	a_{23}	a_{34}	a_{45}	a_{56}	a_{61}	a_{13}	a_{35}	a_{51}	a_{24}	a_{46}	a_{62}
A	B ₁	B ₂	B ₃	B ₂	B ₁		C ₁	D ₁	D ₂	D ₂	D ₁	C ₁	C ₂	D ₃	C ₂	D ₄	D ₄	D ₅
	A	B ₁	B ₂	B ₃	B ₂		C ₁	C ₁	D ₁	D ₂	D ₂	D ₁	D ₅	D ₄	D ₄	C ₂	D ₃	C ₂
		A	B ₁	B ₂	B ₃		D ₁	C ₁	C ₁	D ₁	D ₂	D ₂	C ₂	C ₂	D ₃	D ₅	D ₄	D ₄
			A	B ₁	B ₂		D ₂	D ₁	C ₁	C ₁	D ₁	D ₂	D ₄	D ₅	D ₄	C ₂	C ₂	D ₃
				A	B ₁		D ₂	D ₂	D ₁	C ₁	C ₁	D ₁	D ₃	C ₂	C ₂	D ₄	D ₅	D ₄
					A		D ₁	D ₂	D ₂	D ₁	C ₁	C ₁	D ₄	D ₄	D ₅	D ₃	C ₂	C ₂
						E ₁	F ₁	G ₁	G ₂	G ₁	F ₁	F ₄	G ₃	F ₃	F ₃	F ₃	G ₃	F ₄
							E ₁	F ₁	G ₁	G ₂	G ₁	F ₄	F ₃	G ₃	F ₄	G ₃	F ₃	F ₃
								E ₁	F ₁	G ₁	G ₂	F ₃	F ₄	G ₃	F ₄	F ₃	F ₄	G ₃
									E ₁	F ₁	G ₁	G ₃	F ₄	F ₃	F ₄	G ₃	F ₄	G ₃
										E ₁	F ₁	G ₃	F ₃	F ₄	G ₃	F ₄	F ₃	F ₄
											E ₁	F ₃	G ₃	F ₄	G ₃	F ₃	F ₄	G ₄
												E ₂	F ₂	F ₂	G ₄	G ₅	G ₄	G ₄
													E ₂	F ₂	G ₄	G ₄	G ₄	G ₅
														E ₂	G ₅	G ₄	G ₄	G ₄
															E ₂	F ₂	F ₂	F ₂
																E ₂	F ₂	F ₂
																	E ₂	E ₂

Belegung der $\mathbf{f}$ -Matrix im GVFF mit:

$$A = f_r;$$

$$B_1 = B_2 = f_{rr};$$

$$B_3 = f_{rr'};$$

$$C_1 = C_2 = r_O f_{r\alpha};$$

$$D_1 = D_2 = D_3 = D_4 = D_5 = 0;$$

$$E_1 = E_2 = r_O^2 f_{\alpha};$$

$$F_1 = F_2 = F_4 = r_O^2 f_{\alpha\alpha'};$$

$$F_3 = r_O^2 f_{\alpha\alpha};$$

$$G_1 = G_2 = G_3 = G_4 = G_5 = 0.$$

Belegung der $\mathbf{f}$ -Matrix im UBFF mit:

$$A = (K + 2t_{12}^2 \cdot F' + 2t_{13}^2 \cdot F' + 2s_{12}^2 \cdot F + 2s_{13}^2 \cdot F);$$

$$B_1 = - (t_{12}^2 \cdot F' - s_{12}^2 \cdot F);$$

$$B_2 = - (t_{13}^2 \cdot F' - s_{13}^2 \cdot F);$$

$$B_3 = 0;$$

$$C_1 = r_O \cdot t_{12} \cdot s_{12} \cdot (F' + F);$$

$$C_2 = r_O \cdot t_{13} \cdot s_{13} \cdot (F' + F);$$

$$D_1 = D_2 = D_3 = D_4 = D_5 = 0;$$

$$E_1 = r_O^2 \cdot (H - s_{12}^2 \cdot F' + t_{12}^2 \cdot F);$$

$$E_2 = r_O^2 \cdot (H - s_{13}^2 \cdot F' + t_{13}^2 \cdot F);$$

$$F_1 = F_2 = F_4 = - 1/2 r_O^2 \cdot F';$$

$$F_3 = 0;$$

$$G_1 = G_2 = G_3 = G_4 = G_5 = 0;$$

$$t_{12} = r_O \cdot \sin (90+\beta) / \left\{ 2 r_O^2 - 2 r_O^2 \cdot \cos (90+\beta) \right\}^{1/2};$$

$$t_{13} = r_O \cdot \sin (90-\beta) / \left\{ 2 r_O^2 - 2 r_O^2 \cdot \cos (90-\beta) \right\}^{1/2};$$

$$s_{12} = \left\{ r_O - r_O \cdot \cos (90+\beta) \right\} / \left\{ 2 r_O^2 - 2 r_O^2 \cdot \cos (90+\beta) \right\}^{1/2};$$

$$s_{13} = \left\{ r_O - r_O \cdot \cos (90-\beta) \right\} / \left\{ 2 r_O^2 - 2 r_O^2 \cdot \cos (90-\beta) \right\}^{1/2};$$

Belegung der $\mathbf{g}$ -Matrix mit Elementen g_{rr} , $g_{r\varphi}$ und $g_{\varphi\varphi}$
allgemeiner Form nach DECIUS (95):

$$A = g_{rr}^2$$

$$B_i = g_{rr}^1;$$

$$C_i = g_{r\varphi}^2;$$

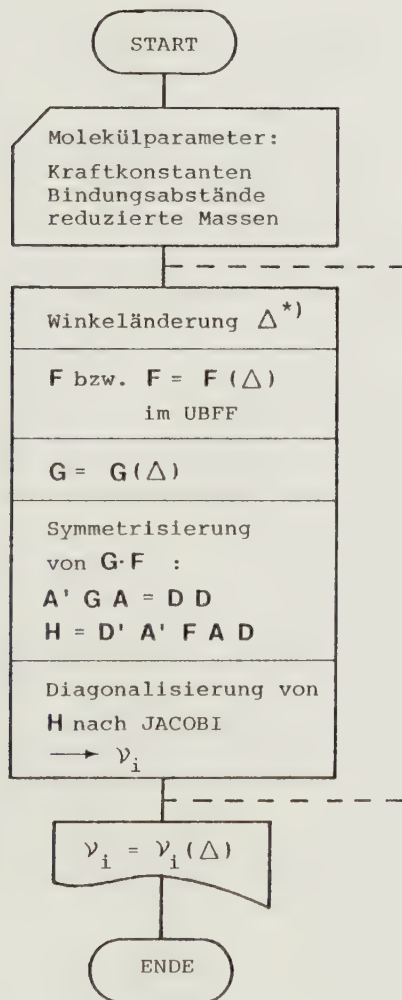
$$D_i = g_{r\varphi}^1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix};$$

$$E_i = g_{\varphi\varphi}^3;$$

$$F_i = g_{\varphi\varphi}^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix};$$

$$G_i = g_{\varphi\varphi}^1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

4.4. Flußdiagramm und FORTRAN-Programme zur Berechnung
der Eigenschwingungen trigonal verzerrter MF_6 -Anionen



*) Abweichung der Winkel α_{ij} ($i+j = 2n + 1$) von 90°

FORTRAN-Programm für den GVFF-Ansatz :

```

LN 0001 C      EINFLUSS DER STÖRUNG OKTAEDRISCHER ANIENEN (SITE-SYMMETRIE D2D)
LN 0002 C      AUF DIE EIGENSCHWINGUNGEN
LN 0003 C
LN 0004 C      NOTWENDIGE PARAMETER
LN 0005 C
LN 0006 C      F INTR = KRAFTKONST. IN DYNN/ANGSTROM
LN 0007 C      QAN = BINDUNGSANSTAND M-F I ANGSTROM
LN 0008 C      RM = MOLEKULARGEWICHT DES ZENTRALATOMS IN GRAMM
LN 0009 C      RF = MOLEKULARGEWICHT DES LIGANDEN IN GRAMM
LN 0010 C      A = WINKEL ALPHA IN GRAD
LN 0011 C      FUER ALPHA KLEINER 90 GRAD IST DER OKTAEDER LAFGE 03 GESTAUCHT *)
LN 0012 C
LN 0013 C      DIMENSION G(12,12),F(12,12),H(12,12),J(12),V(12,12),Z(12),Z2(12),
LN 0014 C      I(12),Q(12),V1(12,12),R1(12,12),R2(12,12),P1(12,12),
LN 0015 C      P2(12),E(12,12)
LN 0016 C
LN 0017 C      ELEMENTE KLEIN 9 (SIEHE TEOIUS) IN ALLSYMMETRIC FORM ...
LN 0018 C
LN 0019 C      C=(PHI14,WINKEL)=PMUE**COS(4*WINKEL)
LN 0020 C
LN 0021 C      EC=(H0,PHUEH,WINKEL)=-90**PHUEH**SIN(WINKEL)
LN 0022 C
LN 0023 C      S=COS(COS(2*4))
LN 0024 C      S1=(PHI214,PHI213,PHI314)=(COS(PHI214)-COS(PHI213)*COS(PHI314))
LN 0025 C      1/2*(1+(PHI213)*SIN(PHI314))
LN 0026 C      EC1=H0,PHUEH,PHI213,PHI214,PHI314)=(-90**SIN(PHI213)*S(PHI214,
LN 0027 C      1PHI213,PHI314)+90**SIN(PHI214)*S(PHI213,PHI214,PHI314))*PHUEH
LN 0028 C
LN 0029 C      EC1=H0,PHUEH,PHUEH,WINKEL)=(-90**2*24JE*(12,90**2-2,90**2*
LN 0030 C      1COS(WINKEL))*PHUEH
LN 0031 C
LN 0032 C      C1=(H0,PHUEH,PHUEH,PHI213,PHI214,PHI314)=(2H0**2)*S(PHI314,
LN 0033 C      1PHI213,PHI214))*PHUEH*((90**90**COS(PHI213)-90**COS(PHI214))*PHUEH
LN 0034 C      2)*S(PHI214,PHI213,PHI214)*S1*(PHI213)*SIN(PHI214)*(1-
LN 0035 C      3)*S(PHI314,PHI213,PHI214)**2)+COS(PHI314)*
LN 0036 C      4)*S(PHI314,PHI213,PHI214))*24JE*(2)*PHUEH
LN 0037 C
LN 0038 C      EG(240,PHUEH,PHI415,PHI315,PHI215,PHI214,PHI314,PHI215)=
LN 0039 C      1*(COS(PHI415)-COS(PHI314)*COS(PHI215)-COS(PHI214)*COS(PHI215)+
LN 0040 C      2COS(PHI213)*COS(PHI214)*COS(PHI315)+
LN 0041 C      3COS(PHI314)-COS(PHI415)*COS(PHI315)-COS(PHI214)*COS(PHI213)+
LN 0042 C      4COS(PHI215)*COS(PHI214)*COS(PHI315)+
LN 0043 C      5COS(PHI215)-COS(PHI213)*COS(PHI315)-COS(PHI214)*COS(PHI415)+
LN 0044 C      6COS(PHI314)*COS(PHI214)*COS(PHI315)+
LN 0045 C      7COS(PHI213)-COS(PHI215)*COS(PHI315)-COS(PHI214)*COS(PHI314)+
LN 0046 C      8COS(PHI415)*COS(PHI214)*COS(PHI315))*24JE*(2)*PHUEH/
LN 0047 C      3*(SIN(PHI214)*SIN(PHI315))
LN 0048 C
LN 0049 C
LN 0050 C      MCITE(61,03)
LN 0051 C      FORMAT(1H1,'VARIAT. VON ALPHA (70 BIS 90) FUER SMF5-OKTAEDER
LN 0052 C      11M ALLGEMEINEN VALENZKRAFTFELD/1H,*)
LN 0053 C      21W,12C FUER KRAFTKONST. SIEHE LARCOMVILLE*)
LN 0054 C      37A(60,10) F0,F02,F04,F06,F08,QAN,QM,QF,A
LN 0055 C      10 F0EMAT(1F6,0,F6,0)

```

*) ALPHA steht für Winkel α_{ij} ($i+j = 2n+1$); vgl. Abb. 26

```

LN 0055      WRITE (61,11) F0,F0R,FA,FBA,FPA
LN 0056      F0PMAT(140,114KPACTKONST,1,3X,5F6,2)
LN 0057      WRITE(61,12)  QAG,OM,CF,A
LN 0058      F0PMAT(140,114A3,F7,1,5(2424,F7,3,3X,24RF,F7,1,5X,114A,C3,0)
LN 0059      C
LN 0060      C
LN 0061      C
LN 0062      F(1,1)=FR+4,*FOR+4./3.*F0
LN 0063      F(1,5)=BAG**2*FA-2.*BAG**2*FBA
LN 0064      F(11,11)=BAG**2*F3-2.*BAG**2*FBA
LN 0065      F(1,1)=F0-4./3.*F0F
LN 0066      F(7,7)=B17**2*FA+2.*B17**2*FBA
LN 0067      F(3,7)=2.*BAG*FBA
LN 0068      F(2,2)=F0-2.*F02+4./3.*F0
LN 0069      F(10,10)=BAG**2*FA-2.*BAG**2*FBA
LN 0070      F(4,4)=F2-4./3.*F0F
LN 0071      F(4,4)=BAG**2*FA-16B**2*FBA
LN 0072      F(12,12)=BAG**2*FA+16B**2*FBA
LN 0073      F(4,4)=B17*F0A
LN 0074      F(4,12)=SPT(3,1)*1A**FBA
LN 0075      F(4,12)=SPT(3,1)*1A**2*FBA
LN 0076      DO 5 K=1,12
LN 0077      DO 5 L=1,12
LN 0078      F(L,K)=F(K,L)
LN 0079      WRITE(61,19)
LN 0080      F0PMAT(140,*F-MATPIX*)
LN 0081      WRITE(61,20)((F(I,J),J=1,12),I=1,12)
LN 0082      F0PMAT(14,12FF,2)
LN 0083      C
LN 0084      C
LN 0085      C
LN 0086      Q40=1./QAG
LN 0087      OMU=M=1./PM
LN 0088      R4MU=C=1./PF
LN 0089      PI= 4.*ATAN(1.)
LN 0090      A=AP/I/180.
LN 0091      )
LN 0092      )
LN 0093      )
LN 0094      C
LN 0095      C
LN 0096      ELCHENTE KLEIN G
LN 0097      A1=RMUEM+RMUEF
LN 0098      B1=EN(RMU)FM,A)
LN 0099      B2=EN(RMU,M,B)
LN 0100      B3=F7(RMU)EM,PI)
LN 0101      C1=F7(RHO,RMU)EM,A)
LN 0102      C2=F7(RHO,RMU)EM,B)
LN 0103      C3=F7(RHO,RMU)EM,B,A,A)
LN 0104      C4=F7(RHO,RMU)EM,PI,A,A)
LN 0105      C5=EN(RHO,RMU)EM,B,A,B)
LN 0106      C6=F7(RHO,RMU)EM,A,PI,1)
LN 0107      C7=F7(RHO,RMU)EM,A,A,B)
LN 0108      C8=F7(RHO,RMU)EM,RMU)F,A)
LN 0109      C9=F7(RHO,RMU)EM,RMU)F,B)

```

```

LN 0109      F1:=C (PH0,PMTM,FMU,F,A,A,0)
LN 0110      F2:=C (PH0,PMTM,FMU,F,0,3,1)
LN 0111      F3:=C (PH0,PMTM,FMU,F,A,0,PI)
LN 0112      F4:=C (PH0,PMTM,FMU,F,0,A,1)
LN 0113      G1:=C (PH0,PMTM,A,A,PI,A,1,1)
LN 0114      G2:=C (PH0,PMTM,B,A,0,A,PI,PI)
LN 0115      G3:=C (PH0,PMTM,A,B,0,A,PI,0)
LN 0116      G4:=C (PH0,PMTM,A,0,A,B,A,PI)
LN 0117      G5:=C (PH0,PMTM,A,B,A,B,PI,PI)
LN 0118
LN 0119      C      ELEMENTE GEOS5 G
LN 0120      C
LN 0121      G(1,1)=A1+2.*F1+2.*F2+0.1
LN 0122      G(5,5)=0.5*(F2+2.*F2+2.*G4+G5-4.*F4+4.*G3+4.*F3+E1+2.*F1+2.*G1+G2)
LN 0123      G(3,3)=0.5*(F2+2.*F2+2.*G4+G5+4.*F4+4.*G3+4.*F3+E1+2.*F1+2.*G1+G2)
LN 0124      G(1,5)=1./SOFT(2,1)*1-2.*C1-2.*D1-2.*D2+2.*C2+0.1+2.*G4+0.1
LN 0125      G(5,3)=0.5*(E1-2.*F1-2.*G1-5.7+E2+2.*F2+2.*G4+0.5)
LN 0126      G(1,1)=E1-2.*F1+2.*G1-6.2
LN 0127      G(3,3)=A1-2.*B1+2.*C2-0.1
LN 0128      G(7,7)=E2+2.*F2-2.*G4-G5
LN 0129      G(3,7)=2.*C2+0.1+2.*G4-0.5
LN 0130      G(2,2)=A1-B1-B2+0.1
LN 0131      G(6,6)=0.5*(E1+E2-F1-F2+4.*F3-2.*F4-G1+5.2+2.*G3-G4+G5)
LN 0132      G(10,10)=0.5*(E1+E2-F1-F2-4.*F3+2.*F4-G1+G2+2.*G3-G4+G5)
LN 0133      G(2,5)=1./SOFT(2,1)*(-C1+2.*D1-0.2+0.1+0.4+0.5)
LN 0134      G(5,10)=0.5*(E1-E2-F1+F2-5.1+G2+G4-G5)
LN 0135      G(2,10)=1./SOFT(2,1)*(-C1+2.*D1-0.2+0.2-0.1+0.4-0.5)
LN 0136      G(4,4)=A1+B1-0.2-B3
LN 0137      G(8,8)=E2-F2+G4-G5
LN 0138      G(12,12)=E1+F1-G1-G2
LN 0139      G(4,1)=C2-0.1-0.4+0.5
LN 0140      G(8,12)=SOFT(1,1)*(F4-G3)
LN 0141      G(4,12)=SOFT(1,1)*(C1-0.2)
LN 0142      DO 6 K=1,12
LN 0143      DO 6 L=1,12
LN 0144      6      G(K,K)=G(K,L)
LN 0145      DO 7 L=1,12
LN 0146      DO 7 L=1,12
LN 0147      IF (ABS(G(K,L)).LT.10.**(-11)) G(K,L)=0.
LN 0148      7      CONTINUE
LN 0149      C
LN 0150      C      EIGENWERTE UND EIGENVEKTOREN VON G
LN 0151      CALL JACOBI(G,12,12,1,0.1,0.1,0.1,71,22)
LN 0152      C
LN 0153      C      WURZEL VON 00
LN 0154      DO 109 J=1,12
LN 0155      109      0(J)=SQRT(00(J))
LN 0156      C
LN 0157      C      TRANSPONIERE V NACH V1
LN 0158      CALL MTRA(V,V1,12,12,0)
LN 0159      C
LN 0160      C      BEZEICHNE H AUS 0*V1*F*V*0
LN 0161      CALL MPRD(0,V1,PI,12,12,2,0,12)
LN 0162      CALL MPRD(1,F,C,PI,12,12,0,0,12)

```

ANSI FORTRAN(2.3)/MASTER INTEGER WORD SIZE = 2 , * OPTION IS OFF , 0 OPTION IS

```

LN 0163      CALL MPRD(P2,V,R3,12,12,0,0,12)
LN 0164      CALL MPRD(F1,0,M,12,12,0,2,12)
LN 0165      C   FIG: WERTL UND EIGENWERTEN VON F
LN 0166      CALL JACOBI(4,12,12,1,E4,EV,N=01,71,72)
LN 0167      DO 110 J=1,12
LN 0168      110 W7(J)=SQRT(EM(J))*1302.3
LN 0169      WRITE(61,70)W7
LN 0170      70  FORMAT(14,'*WELLENZAHLEN',/,1H0,12F8.1)
LN 0171      100 A=A*PT/90.
LN 0172      STOP
LN 0173      END

```

USASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR FIN.MATH

NO ERRORS

THE FOLLOWING ARE COMMON BLOCK NAMES OR NAMES NOT ASSIGNED STORAGE:

WINKEL	PHI214	PHI213	PHI314
PHI123	PHI124	PHI324	PHI415
PHI315	PHI215		

X,LGO
AUX,AUX1

FORTRAN-Programm für den UBFF-Ansatz:

```

LN 0001 C EINFLUSS DER STÖPFUNG OKTAEDRISCHER ANIONEN (SITE-SYMMETRIE D3D)
LN 0002 C AUF DIE EIGENSCHWINGUNGEN
LN 0003 C
LN 0004 C NOTWENDIGE PARAMETER
LN 0005 C
LN 0006 C F INDEX = KRAFTKONST. IN MDYN/ANGSTROEM
LN 0007 C BA1 = BINDUNGSABSTAND M-F IN ANGSTROEM
LN 0008 C RM = MOLEKULARGEWICHT DES ZENTRALATOMS IN GRAMM
LN 0009 C RF = MOLEKULARGEWICHT DES LIGANDEN IN GRAMM
LN 0010 C A = WINKEL ALPHA IN GRAD
LN 0011 C FUER ALPHA KLEINER 90 GRAD IST DER OKTAEDER LAENGTS C3 GESTAUCHT *)
LN 0012 C
LN 0013 C DIMENSION G(12,12),F(12,12),H(12,12),J(12),V(12,12),Z1(12),Z2(12),
LN 0014 C 1W(12),O(12),V1(12,12),P1(12,12),R2(12,12),R3(12,12),
LN 0015 C 2EW(12),EV(12,12)
LN 0016 C
LN 0017 C ELEMENTE KLEIN G (SIEHE DECIUS) IN ALLGEMEINER FORM E...
LN 0018 C
LN 0019 C EG(RMUEN,WINKEL)=PMUEN*COS(WINKEL)
LN 0020 C
LN 0021 C EC(RHO,PMUEN,WINKEL)=-RHO*RMUEN*SIN(WINKEL)
LN 0022 C
LN 0023 C S=COS(PSI234)
LN 0024 C S(PHI214,PHI213,PHI314)=(COS(PHI214)-COS(PHI213)*COS(PHI314))
LN 0025 C 1/(SIN(PHI213)*SIN(PHI314))
LN 0026 C ED(RHO,PMUEN,PHI213,PHI214,PHI314)=-RHO*SIN(PHI213)* S(PHI214,
LN 0027 C PHI213,PHI314)+RHO*SIN(PHI214)* S(PHI213,PHI214,PHI314)*RMUEN
LN 0028 C
LN 0029 C EE(RHO,PMUEN,RMUEN,WINKEL)=2.*RHO**2*RMUEF+(2.*RHO**2-2.*RHO**2*
LN 0030 C 1COS(WINKEL))*RMUEN
LN 0031 C
LN 0032 C EF(RHO,PMUEN,RMUEN,PHI123,PHI124,PHI324)=(RHO**2* S(PHI324,
LN 0033 C PHI123,PHI124))*RMUEF+((RHO-RHO*COS(PHI123)-RHO*COS(PHI124))*RHO*
LN 0034 C 2 S(PHI324,PHI123,PHI124)+(SIN(PHI123)*SIN(PHI124))*1.-
LN 0035 C 3 S(PHI324,PHI123,PHI124)**2+COS(PHI324)*
LN 0036 C 4 S(PHI324,PHI123,PHI124))*RHO**2)*RMUEN
LN 0037 C
LN 0038 C EG(RHO,PMUEN,PHI415,PHI315,PHI213,PHI214,PHI314,PHI215)=
LN 0039 C 1((COS(PHI415)-COS(PHI314)*COS(PHI315)-COS(PHI214)*COS(PHI215))+
LN 0040 C 2COS(PHI213)*COS(PHI214)*COS(PHI315)+
LN 0041 C 3COS(PHI314)-COS(PHI415)*COS(PHI315)-COS(PHI214)*COS(PHI213)+
LN 0042 C 4COS(PHI215)*COS(PHI214)*COS(PHI315)+
LN 0043 C 5COS(PHI215)-COS(PHI213)*COS(PHI315)-COS(PHI214)*COS(PHI415)+
LN 0044 C 6COS(PHI314)*COS(PHI214)*COS(PHI315)+
LN 0045 C 7COS(PHI213)-COS(PHI215)*COS(PHI315)-COS(PHI214)*COS(PHI314)+
LN 0046 C 9COS(PHI415)*COS(PHI214)*COS(PHI315))*RHO**2)*RMUEN/
LN 0047 C 9(SIN(PHI214)*SIN(PHI315))
LN 0048 C
LN 0049 C FT(WINKEL)= BA1*SIN(WINKEL)/(2.*BA1**2.-2.*BA1**2.*COS(WINKEL))
LN 0050 C 1**0.5
LN 0051 C FS(WINKEL)= (BA1-BA1*COS(WINKEL))/(2.*BA1**2.-2.*BA1**2.*COS
LN 0052 C 1 (WINKEL))**0.5
LN 0053 C
LN 0054 C WRITE(61,09)

```

*) ALPHA steht für Winkel α_{ij} ($i+j = 2n+1$); vgl. Abb. 26

```

LN 0055 09 FORMAT(1H1,'*VARIAT. VON ALPHA (70 BIS 90 GRAD) FUER SNF6-OKTAEDER
LN 0056 1IM UREY-PRADLEY-FORCE FIELD*/1H ,*
LN 0057 2(WERTE FUER KRAFT KONST. SIEHE LABONVILLE,FERRARO)*)
LN 0058 READ(60,10)PKA,PF0,RHA,RF1,BAB,PM,PF,A
LN 0059 10 FORMAT(7F8,0,F4,0)
LN 0060 WRITE(61,11)PKA,PF0,RHA,RF1
LN 0061 11 FORMAT(1H0,11+KPA FT KONST.,3X,4F3,4)
LN 0062 WRITE(61,12)BAB,PM,PF,A
LN 0063 12 FORMAT(1H0,3HBA3,F7,3,5X,2HRM,F7,3,5X,2HRF,F7,3,5X,1HA,F5,0)
LN 0064 C VARIATION VON ALPHA VON 70 BIS 110 GRAD
LN 0065 PI= 4.*ATAN(1.)
LN 0066 A=A*PI/180.
LN 0067 DO 100 N=1,21
LN 0068 B=PI-A
LN 0069 C
LN 0070 C KONSTRUKTION DER F-MATRIX
LN 0071 C
LN 0072 TA = FT(A)
LN 0073 TB = FT(B)
LN 0074 SA = FS(A)
LN 0075 SQ = FS(B)
LN 0076 C
LN 0077 1 TERMA = (2KA*2.*TA**2.*RF1+2.*TB**2.*RF1+2.*SA**2.*RF0+2.*SB**
LN 0078 2.*RF0)
LN 0079 TERMB = -(TA**2.*PF1-SA**2.*RF0)
LN 0080 TERMC = -(TB**2.*PF1-SQ**2.*RF0)
LN 0081 TERMD = (2HA-SA**2.*RF1+TA**2.*RF0)
LN 0082 TERME = (2HA-SB**2.*RF1+TB**2.*RF0)
LN 0083 TERMF = TA*SA*(RF1+RF0)
LN 0084 TERMG = TB*SB*(PF1+RF0)
LN 0085 TERMX=-0.5*PF1
LN 0086 C
LN 0087 F(1,1) = TERMA+2.*TERMD+2.*TERMC
LN 0088 F(5,5) = 0.5*(TERMD+TERME)*BAB**2.
LN 0089 F(3,3)=F(5,5)+4.*TERMX*BAB**2.
LN 0090 F(1,5) = SORT(2,1)*(-TERMF+TERMG)*BAB
LN 0091 F(1,9) = SORT(2,1)*(TERMF+TERMG)*BAB
LN 0092 F(5,9) = 0.5*(-TERMD+TERME)*BAB**2.
LN 0093 F(11,11)=TERMD*PAB**2,-2.*TERMX*BAB**2.
LN 0094 F(3,3) = TERMA-2.*TERMD+2.*TERMC
LN 0095 F(7,7)=TERME*PAB**2,+2.*TERMX*BAB**2.
LN 0096 F(3,7) = 2.*TERMG*PAB
LN 0097 F(7,2) = TERMA-TERMD-TERMC
LN 0098 F(6,6)=F(5,5)-2.*TERMX*BAB**2.
LN 0099 F(10,10)=F(5,5)
LN 0100 F(2,10) = F(1,5)*0.5
LN 0101 F(2,6) = -F(1,9)*0.5
LN 0102 F(6,10) = -F(5,3)
LN 0103 F(4,4) = TERMA+TERMB-TERMC
LN 0104 F(3,9)=(TERME-TERMX)*BAB**2.
LN 0105 F(12,12)=(TERMD+TERMX)*BAB**2.
LN 0106 F(4,4) = 0.5*F(3,7)
LN 0107 F(4,12)= SORT(3,1)*TERMF*BAB
LN 0108 F(8,12)=SORT(3,1)*TERMX*PAB**2.

```

```

LN 0109      DO 5 M=1,12
LN 0110      DO 5 L=1,12
LN 0111      5   F(L,K)=F(K,L)
LN 0112      WRITE(61,19)
LN 0113      19  FORMAT(1H0,'F-MATRIX')
LN 0114      WRITE(61,20)((F(I,J),J=1,12),I=1,12)
LN 0115      20  FORMAT(1H ,12F6.2)
LN 0116      C
LN 0117      C   KONSTRUKTION DER G-MATRIX
LN 0118      C
LN 0119      RHO=1./BAR
LN 0120      RMUEM=1./RM
LN 0121      RMUEF=1./PF
LN 0122      C
LN 0123      C   ELEMENTE KLEIN G
LN 0124      A1=RMUEM+RMUEF
LN 0125      B1=E8(RMUEM,A)
LN 0126      B2=E9(RMUEM,B)
LN 0127      B3=E3(RMUEM,PI)
LN 0128      C1=EC(RHO,RMUEM,A)
LN 0129      C2=EC(RHO,RMUEM,B)
LN 0130      D1=ED(RHO,RMUEM,B,A,A)
LN 0131      D2=ED(RHO,RMUEM,PI,B,A)
LN 0132      D3=ED(RHO,RMUEM,B,1,B)
LN 0133      D4=ED(RHO,RMUEM,A,PI,B)
LN 0134      D5=ED(RHO,RMUEM,A,A,B)
LN 0135      E1=EE(RHO,RMUEM,RMUEF,A)
LN 0136      E2=EE(RHO,RMUEM,RMUEF,B)
LN 0137      F1=EF(RHO,RMUEM,RMUEF,A,A,B)
LN 0138      F2=EF(RHO,RMUEM,RMUEF,B,B,B)
LN 0139      F3=EF(RHO,RMUEM,RMUEF,A,B,PI)
LN 0140      F4=EF(RHO,RMUEM,RMUEF,B,A,A)
LN 0141      G1=EG(RHO,RMUEM,A,A,PI,A,B,B)
LN 0142      G2=EG(RHO,RMUEM,B,A,B,A,PI,PI)
LN 0143      G3=EG(RHO,RMUEM,A,B,B,A,PI,B)
LN 0144      G4=EG(RHO,RMUEM,A,B,A,B,A,PI)
LN 0145      G5=EG(RHO,RMUEM,A,B,A,B,PI,PI)
LN 0146      C
LN 0147      C   ELEMENTE GROSS G
LN 0148      G(1,1)=A1+2.*B1+2.*B2+B3
LN 0149      G(5,5)=0.5*(E2+2.*F2+2.*G4+G5-4.*F4-4.*G3-4.*F3+E1+2.*F1+2.*G1+G2)
LN 0150      G(9,9)=0.5*(E2+2.*F2+2.*G4+G5+4.*F4+4.*G3+4.*F3+E1+2.*F1+2.*G1+G2)
LN 0151      G(1,5)=1./SQRT(2.)*(-2.*C1-2.*D1-2.*D2+2.*C2+D3+2.*D4+D5)
LN 0152      G(5,1)=0.5*(-E1-2.*F1-2.*G1-G2+E2+2.*F2+2.*G4+G5)
LN 0153      G(1,3)=1./SQRT(2.)*( 2.*C1+2.*D1+2.*D2+2.*C2+D3+2.*D4+D5)
LN 0154      G(11,11)=E1-2.*F1+2.*G1-G2
LN 0155      G(3,3)=A1-2.*B1+2.*B2-B3
LN 0156      G(7,7)=E2+2.*F2-2.*G4-G5
LN 0157      G(1,7)=2.*C2+D3-2.*D4-D5
LN 0158      G(7,7)=A1-B1-3*B3
LN 0159      G(6,6)=0.5*(E1+E2-F1-F2+4.*F3-2.*F4-G1+G2-2.*G3-G4+G5)
LN 0160      G(10,10)=0.5*(E1+E2-F1-F2-4.*F3+2.*F4-G1+G2+2.*G3-G4+G5)
LN 0161      G(7,6)= 1./SQRT(2.)*(-C1+2.*D1-D2-C2+D3-D4+D5)
LN 0162      G(6,10)=0.5*(E1-E2-F1+F2-G1+G2+G4-G5)

```

```

LN 0163      G(7,10)=1./SORT(2,)*(-C1+2.*D1-D2+C2-D3+D4-D5)
LN 0164      G(4,4)=A1+B1-B2-B3
LN 0165      G(8,8)=E2-F2+G4-G5
LN 0166      G(12,12)=F1+F1-G1-G2
LN 0167      G(4,8)=C2-D3-J4+D5
LN 0168      G(3,12)=SORT(3,)*(F4-G3)
LN 0169      G(4,12)=SORT(3,)*(C1-D2)
LN 0170      DO 6 K=1,12
LN 0171      DO 6 L=1,12
LN 0172      6   G(L,K)=G(K,L)
LN 0173      DO 7 K=1,12
LN 0174      DO 7 L=1,12
LN 0175      IF (ABS(G(K,L)).LT.10.**(-10)) G(K,L)=0.
LN 0176      7   CONTINUE
LN 0177      C
LN 0178      C   EIGENWERTE UND EIGENVEKTOREN VON G
LN 0179      CALL JACOBI(G,12,12,1,00,V,NROT,Z1,Z2)
LN 0180      C
LN 0181      C   WURZEL VON D0
LN 0182      DO 109 J=1,12
LN 0183      109 D(J)=SORT(D0(J))
LN 0184      C
LN 0185      C   TRANSPONIERE V NACH V1
LN 0186      CALL MTRA(V,V1,12,12,0)
LN 0187      C
LN 0188      C   BEPECHNE H AUS C*V1*F*V*0
LN 0189      CALL MPRO(D,V1,12,12,2,0,12)
LN 0190      CALL MPRO(R1,F,12,12,0,0,12)
LN 0191      CALL MPRO(R2,V,R3,12,12,0,0,12)
LN 0192      CALL MPRO(P3,D,H,12,12,0,2,12)
LN 0193      C   EIGENWERTE UND EIGENVEKTOREN VON F
LN 0194      CALL JACOBI(H,12,12,1,EW,EV,NROT,Z1,Z2)
LN 0195      DO 110 J=1,12
LN 0196      110 WZ(J)=SORT(EW(J))*1307.8
LN 0197      WRITE(61,70)WZ
LN 0198      70   FORMAT(1H,*,WELLENZAHLEN*,/,1H0,12F9.1)
LN 0199      100 A=A+PI/90.
LN 0200      STOP
LN 0201      ENO

```

USASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR FTH.MAIN

NO ERRORS

THE FOLLOWING ARE COMMON BLOCK NAMES OR NAMES NOT ASSIGNED STORAGE

WINKEL	PHI214	PHI213	PHI314
PHI123	PHI124	PHI324	PHI415

5. Zusammenfassung

Die Bariumhexafluorometallate BaMF_6 ($M = \text{Si, Ge, Ti und Sn}$) und Thalliumhexafluoroantimonat(V), TlSbF_6 wurden schwingungsspektrometrisch untersucht. Die Gesamtheit der inneren und äußeren Schwingungen wurde auf der Grundlage der Einheitszellengruppenanalyse (BaSiF_6 -Strukturtyp, Raumgruppe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$, $Z = 1$) diskutiert.

Die experimentellen Voraussetzungen lieferten IR-, FIR- und Raman-Spektren der polykristallinen Verbindungen bei Raumtemperatur und bei Temperaturen bis 10 K.

Es konnten folgende festkörperspezifische Effekte studiert werden:

- die partielle Aufhebung von Entartungen bei den ursprünglich dreifach entarteten inneren Schwingungen der komplexen oktaedrischen MF_6 -Anionen auf Punktlagen trigonaler Symmetrie
- die Aktivierung der inneren Schwingung ν_6
- das Auftreten von Kation-Anion-Translationsschwingungen
- das Auftreten von Librationsschwingungen der anionischen MF_6 -Baugruppe.

Von BaSiF_6 und TlSbF_6 konnten Einkristalle gezüchtet werden.

Die Untersuchung der Einkristallspektren mit linear polarisierter Strahlung, im IR- und FIR-Bereich in Reflexion, im Raman-Effekt mit 180° -Rückstreuungsanordnung, erlaubte eine symmetriebezogene Zuordnung der Schwingungsbanden. Speziell bei BaSiF_6 konnte im Bereich der inneren Schwingung ν_3 ein durch FERMI-Resonanz verstärkter Kombinationston $\nu_2 + \nu_6$ identifiziert werden.

Bei TlSbF_6 und BaSnF_6 wurden im Gitterschwingungsbereich zusätzliche ramanaktive Schwingungsübergänge beobachtet, die für das Strukturmodell $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ nicht plausibel waren; die grundsätzliche Möglichkeit eines heißen Überganges bzw. eines Zweiphononprozesses wurde diskutiert. Es zeigte sich jedoch, daß das Auftreten derartiger Schwingungsbanden zwingend ist, falls das Strukturmodell geringfügig modifiziert wird; eine vollständige Korrelation von Spektrum und Struktur bei TlSbF_6 und BaSnF_6 ist auf der Grundlage der Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$, $Z = 1$ (KOsF_6 -Strukturtyp) möglich. Im Unterschied zum BaSiF_6 -Strukturtyp, mit komplexen Hexafluoro-Anionen auf Punktlagen der Symmetrie $\bar{3}m-D_{3d}$, ist die Lagesymmetrie der Anionen im KOsF_6 -Strukturtyp bis auf $\bar{3}-C_{3i}=S_6$ erniedrigt.

Das Schwingungsverhalten von oktaedrischen MF_6 -Anionen auf Punktlagen $\bar{3}m-D_{3d}$ wurde mathematisch mit Hilfe der WILSONschen FG-Matrix-Methode behandelt.

Es konnte mit einem dazu entwickelten FORTRAN-Programm die Aufspaltung der dreifach entarteten Eigenschwingungen von oktaedrischen MF_6 -Anionen ($M = \text{Si, Ge, Sn}$) bei Symmetrierniedrigung von $m\bar{3}m-O_h$ nach $\bar{3}m-D_{3d}$ berechnet werden. Die Symmetrierniedrigung wurde durch eine Störung der G-Matrix der ideal oktaedrischen Fluoro-Anionen berücksichtigt. Die Berechnungen wurden für zwei Potentialansätze, für ein allgemeines Valenzkraftfeld (GVFF) und ein einfaches UREY-BRADLEY-Kraftfeld (UBFF) ausgeführt.

Es zeigte sich, daß das Modell einer geometrischen Verzerrung der isolierten Fluoro-Anionen allein nicht geeignet war, aus den experimentell beobachteten Aufspaltungen die Art (Streckung oder

Stauchung) und das Ausmaß der Anionenverzerrung in den kristallinen Hexafluorometallaten schlüssig zu ermitteln.

Bei den Bariumhexafluorometallaten BaMF_6 ($M = \text{Si, Ge, Ti, Sn}$) wurden durch Mischkristallbildung die Anionen in geringer Konzentration ($< 6 \text{ Mol\%}$) durch homologe Fluoro-Anionen isomorph substituiert.

In den Schwingungsspektren der Gastanionen, die von der Gitterumgebung dynamisch isoliert waren, konnte ein Aufspaltungsmuster studiert werden, das exakt dem Erwartungsspektrum für die Lage-symmetrie des Anions entspricht. Die dreifach entarteten Anionenschwingungen zeigten durchweg Aufspaltungen in zwei Komponenten. Die Größe der Aufspaltung konnte mit dem Platzangebot des Wirtsgitters korreliert werden. Der Einfluß des statischen Störpotentials (als Summe aus einem Polarisations-, einem Coulomb- und einem Repulsionsanteil) auf die isolierten Anionen wurde diskutiert.

6. Literaturverzeichnis

- 1) K.KÖHLER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
- 2) K.J.GESKE,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).
- 3) A.F.WELLS,
Structural Inorganic Chemistry, 4th Ed., Clarendon Press,
Oxford (1975) 385.
- 4) D.BABEL,
Structure and Bonding 3, 1 (1967).
- 5) P.M.A.SHERWOOD,
Vibrational Spectroscopy of Solids, Cambridge University
Press, Cambridge (1972).
- 6) D.F.HORNIG,
J.Chem.Phys. 16, 1063 (1948).
- 7) C.A.ANGELL, J.WONG und W.F.EDGEELL,
J.Chem.Phys. 51, 4519 (1969).
- 8) R.W.G.WYKOFF,
Crystal Structures, Vol. 3, John Wiley, New York (1965).
- 9) J.W.FORREST und A.P.LANE,
Inorg.Chem. 15, 265 (1976).
- 10) A.P.LANE und D.W.A.SHARP,
J.Chem.Soc. A, 2942 (1969).
- 11) L.M.TOTH und J.B.BATES,
Spectrochim. Acta 20A, 1095 (1974).
- 12) A.M.HEYNS und G.J.van SCHALWYK,
Spectrochim. Acta 29A, 1163 (1973).
- 13) A.M.HEYNS, C.W.F.T.PISTORIUS, P.W.RICHTER und J.B.CLARK,
Spectrochim. Acta 34A, 279 (1978).

- 14) A.M.HEYNS und C.W.F.T.PISTORIUS,
Spectrochim. Acta 30A, 99 (1974).
- 15) A.M.HEYNS und C.W.F.T.PISTORIUS,
Spectrochim. Acta 31A, 1293 (1975).
- 16) A.M.HEYNS und C.W.F.T.PISTORIUS,
Spectrochim. Acta 32A, 535 (1976).
- 17) S.D.ROSS,
Inorganic Infrared und Raman Spectra, McGraw Hill,
London-New York (1972) 247.
- 18) J.E.GRIFFITHS und D.E.IRISH,
Inorg.Chem. 3, 1134 (1964).
- 19) G.M.BEGUN und A.C.RUTENBERG,
Inorg.Chem. 6, 2212 (1967).
- 20) D.H.BROWN, K.R.DIXON, C.M.LIVINGSTONE,
R.H.NUTTAL und D.W.A.SHARP,
J.Chem.Soc. A, 100 (1967).
- 21) P.J.MOEHS und H.M.HAENDLER,
Inorg.Chem. 7, 2115 (1968).
- 22) M.DEBEAU und H.POULET,
Spectrochim. Acta 25A, 1553 (1969).
- 23) A.M.QURESHI, A.H.HARDIN und F.AUBKE,
Can.J.Chem. 49, 816 (1971).
- 24) R.BECKER und W.SAWODNY,
Z.Naturforsch. 28b, 360 (1973).
- 25) O.L.KELLER, jr.,
Inorg.Chem. 2, 783 (1963).
- 26) O.L.KELLER, jr., und A.CHETHAM-STRODE, jr.,
Inorg.Chem. 5, 367 (1966).
- 27) H.F.SHURVELL,
Canadian Spectr. 12, 156 (1967).
- 28) G.PAJONK,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).

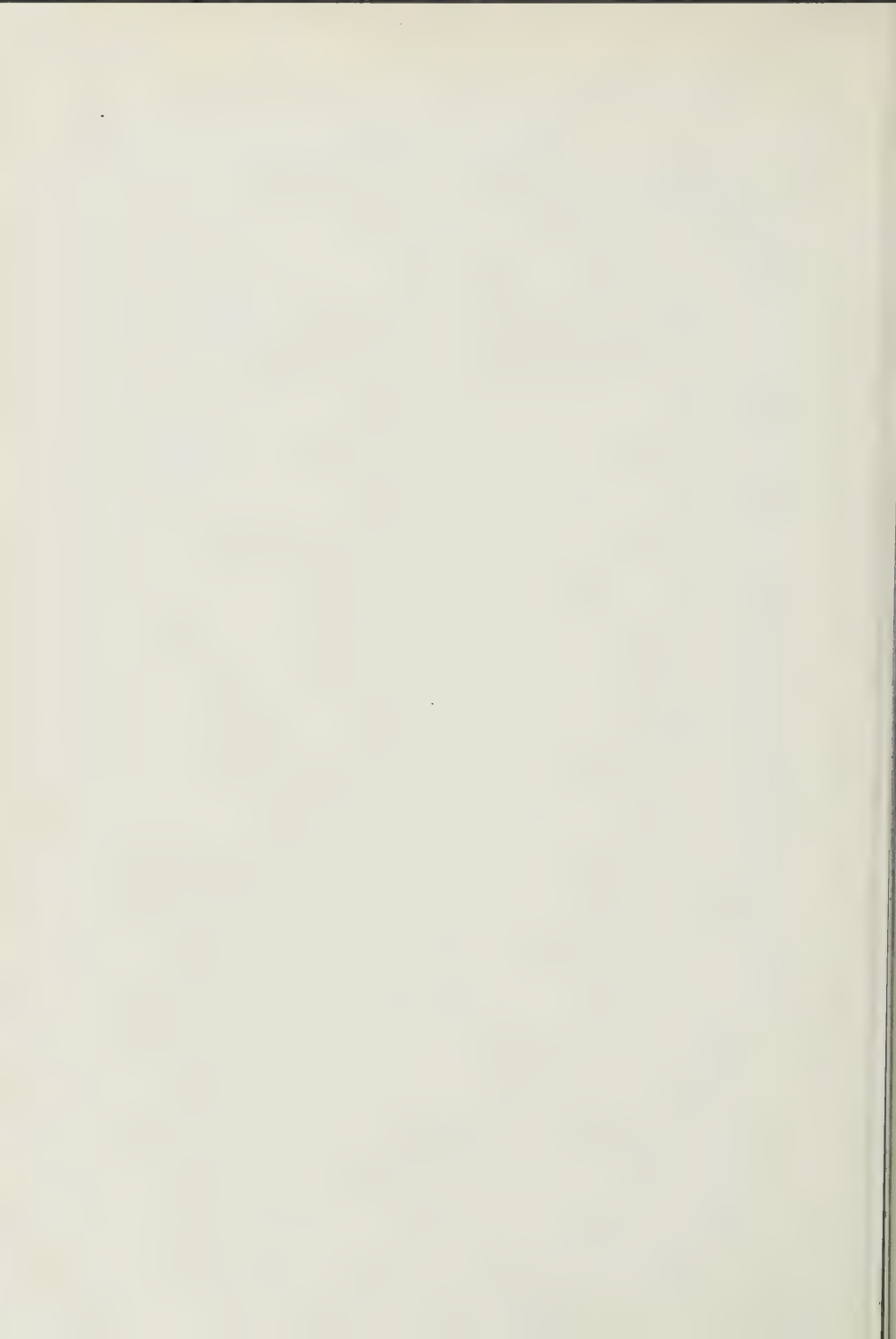
- 29) N.SCHREWELIUS,
Arkiv Kemi, Mineral.Geol. 16B, 1 (1943).
- 30) J.L.HOARD und W.B.VINCENT,
J.Amer.Chem.Soc. 62, 3126 (1940).
- 31) J.D.HANAWALT, H.W.RINN und L.K.FREVEL,
Anal.Chem. 10, 475 (1938).
- 32) B.COX,
J.Chem.Soc. 876 (1956).
- 33) J.RAVEZ, M.VASSILIADIS, R.v.d.MÜHLL und P.HAGENMULLER,
Revue Chim.Mineral. 7, 967 (1970).
- 34) R.HOPPE,
Rec.Trav.Chim. 75, 569 (1956).
- 35) R.S.HALFORD,
J.Chem.Phys. 14, 8 (1946).
- 36) S.BHAGAVANTAM und T.VENKATARAYUDU,
Theory of Groups and its Applications to Physical Problems,
Academic Press, New-York-London (1969).
- 37) International Tables for X-ray Crystallography,
Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham (1969).
- 38) D.M.ADAMS und D.C.NEWTON,
J.Chem.Soc. A, 2822 (1970).
- 39) D.M.ADAMS und D.C.NEWTON,
Tables for Factor Group and Point Group Analysis,
Beckman-RICC, Croydon (1970).
- 40) P.W.ATKINS, M.S.CHILD und C.S.G.PHILLIPS,
Tables for Group Theory, Oxford University Press,
Oxford (1970).
- 41) E.B.WILSON, J.C.DECIUS und P.C.CROSS,
Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York (1955).
- 42) D.BREITINGER und U.KRISTEN,
J.Solid State Chem. 22, 233 (1977).

- 43) L.A.WOODWARD,
Introduction to the Theory of Molecular Vibrations
and Vibrational Spectroscopy, Clarendon Press.
Oxford (1972) 335.
- 44) D.M.YOST, C.C.STEFFENS und S.T.GROSS,
J.Chem.Phys. 2, 311 (1934).
- 45) A.FADINI und S.KEMMLER-SACK,
Spectrochim. Acta 34A, 853 (1977).
- 46) W.J.LEHMANN,
J.Mol.Spectry. 7, 261 (1961).
- 47) P.KROHMER,
IR-Spektroskopie mit polarisiertem Licht, in
Analysentechnische Berichte, Heft 14. Hrsg. von
Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co, Überlingen (1968).
- 48) R.G.J.MILLER und B.C.STACE,
Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy,
Heyden & Sons, London-New York (1972).
- 49) K.FORSTERLING,
Ann.Physik 61, 577 (1920).
- 50) W.G.SPITZER, D.KLEINMANN und D.WALSH,
Phys.Rev. 113, 127 (1959).
- 51) J.FAHRENFORT,
Spectrochim. Acta 17, 700 (1961).
- 52) loc. cit. (17) 293.
- 53) T.C.DAMEN, S.P.S.PORTO und B.TELL,
Phys.Rev. 142, 570 (1966).
- 54) A.ANDERSON,
The Raman-Effect, Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1973) 845.
- 55) P.DAWSON,
Spectrochim. Acta 28A, 715 (1972).
- 56) M.A.HEPWORTH, K.J.JACK und G.J.WESTLAND,
J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 79 (1956).

- 57) K.D.MÖLLER und W.G.ROTHSCHILD,
Far-Infrared Spectroscopy, Wiley Interscience,
New York (1971) 460.
- 58) loc. cit. (5) 148.
- 59) C.KITTEL,
Introduction to Solid State Physics, Academic Press,
New York (1966) 166.
- 60) E.B.WILSON, jr.,
J.Chem.Phys. 7, 1047 (1939).
- 61) K.B.HARVEY und N.R.McQUAKER,
J.Chem.Phys. 55, 4396 (1971).
- 62) loc. cit. (43) 169.
- 63) P.LABONVILLE, J.R.FERRARO, M.C.WALL, S.M.C.
und L.J.BASILE,
Coord.Chem.Rev. 7, 257 (1972).
- 64) W. van BRONSWYK, R.J.H.CLARK und L.MARESCA,
Inorg.Chem. 8, 1395 (1969).
- 65) P.GANS,
Vibrating Molecules, Chapman and Hall, London (1971).
- 66) J.C.DECIUS,
J.Chem.Phys. 17, 1315 (1949).
- 67) loc. cit. (43), Kap. 11.
- 68) J.RUD NIELSEN und L.H.BERRYMAN,
J.Chem.Phys. 17, 659 (1949).
- 69) K.NAKAMOTO,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
2nd Ed., John Wiley and Sons, New York (1970) 57.
- 70) T.SIMANOUTI,
J.Chem.Phys. 17, 79 (1949).
- 71) loc. cit. (65) 47.
- 72) H.E.HALLAM,
Vibrational Spectroscopy of Trapped Species,
John Wiley and Sons, London (1973).

- 73) loc. cit. (5), 190.
- 74) H.J.HROSTOWSKI und G.L.PIMENTEL,
J.Chem.Phys. 19, 661 (1951).
- 75) W.STERZEL,
Z.anorg.allg.Chem. 385, 303 (1971).
- 76) H.J.BECKER, W.FRIEDRICHS und H.WILLNER,
Z.anorg.allg.Chem. 395, 134 (1973).
- 77) H.WILLNER,
Dissertation, Universität Münster (1974).
- 78) E.STEGER und K.DANZER,
Ber.Bunsenges. 68, 635 (1964).
- 79) R.E.BEHRINGER,
J.Chem.Phys. 29, 537 (1958).
- 80) M.BORN und J.E.MAYER,
Z.Physik. 75, 1 (1932).
- 81) R.L.CARTER und C.E.BRICKER,
Spectrochim. Acta 27A, 569 (1971).
- 82) J.C.BAILAR, jr., (Ed.)
Inorganic Syntheses, 1st Ed. Vol. IV, McGraw Hill,
New York (1953) 145, 147.
- 83) P.ENGELSKIRCHEN,
Dissertation, T.H. Berlin (1903) S. 21, zitiert nach
Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Bd. 41,
Verlag Chemie, Weinheim (1951) 454.
- 84) J.ANT WUORINEN,
Suomen Kemistilehti 13B, 3 (1940), zitiert nach
Chem. Abstr. 34, 5011 (1940).
- 85) G.BRAUER,
Handbuch der Präp.Anorg.Chemie, 2. Aufl., Bd. 1,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1960) 768.

- 86) W.KLEBER,
Einführung in die Kristallographie, 10.Aufl.,
VEB Verlag Technik, Berlin (1967) 300.
- 87) loc. cit. (86), 352.
- 88) I.M.KOLTHOFF und P.J.ELVING,
Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 2,
Interscience Publishers, New York (1962) 169.
- 89) F.FEIGL,
Spot Tests, 5th Ed., Elsevier Amsterdam (1958) 114.
- 90) loc. cit. (88) 235.
- 91) J.FRIES,
Spurenanalyse, E.Merck, Darmstadt (1971) 150.
- 92) loc. cit. (43) 314.
- 93) loc. cit. (65) 16.
- 94) loc. cit. (41), Kap. 7.
- 95) J.C.DECIUS,
J.Chem.Phys. 16, 1025 (1948).
- 96) loc. cit. (48) 302.



LEBENS LAUF

GÜNTHER PAJONK

13. April 1947 geboren in Bayreuth als Sohn des Dekorateurs Bruno Pajonk und seiner Ehefrau Anna, geb. Fickenscher.
30. April 1971 Eheschließung mit Dipl.-Psychologin Konstanze Fröhlich.
- Sept. 1953 Volksschule in Bayreuth
- Sept. 1957 Graf-Münster-Gymnasium in Bayreuth
- Juli 1967 Abitur.
- WS 67/68 Beginn des Chemie-Studiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- Mai 1970 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- Mai 1973 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Feb. 1974 Diplomarbeit: "IR- und ramanspektrometrische Untersuchungen an Festkörpern vom TiSbF_6 -Typ".
- Juni 1973 Studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft,
- Juli 1976 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.
- Dez. 1978 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik) der Universität Erlangen-Nürnberg.
- Seit Aug. 1979 Tätig bei Fa. REIMBOLD & STRICK, Chemisch-Keramische Werke, Köln.

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

1947

